

**Neuartige Wirt-Gast-Komplexe
basierend auf Cycloheptatrienbausteinen**



DISSERTATION

Zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)
im Fach Chemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I
der Humboldt-Universität zu Berlin

von
Dipl.-Chem. Volker Wendel
geboren am 21.09.1966 in Fürstenu

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin
Prof. Dr. H. Meyer

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Prof. Dr. J. P. Rabe

Gutachter: 1. Prof. Dr. W. Abraham
2. Prof. Dr. J. Mattay
3. Prof. Dr. U. Koert

Tag der mündlichen Prüfung: 24. September 1998

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1994 bis Juni 1998 am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Abraham angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Abraham für die uneingeschränkte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit und für die anregenden und lehrreichen Diskussionen.

Meinen Kollegen danke ich für das nette Arbeitsklima und ihre stete Hilfs- und Diskussionsbereitschaft, durch die sie alle zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Insbesondere danke ich

- Dr. J. Neigenfink für die großartige Zusammenarbeit
- Herrn Dr. L. Grubert für die elektrochemischen Untersuchungen und konstruktiven Ratschläge
- Herrn Dr. A. Martin für zusätzliche Untersuchungen und Bereitstellung von Nachsubstanzen
- Dipl. Chem. D. Jacobi für alle computerunterstützten Maßnahmen
- Dr. J. Winter, Dipl. Chem. Y. Plögert und Dipl. Chem. U. Pischel für die Durchsicht der schriftlichen Arbeit
- Dipl. Chem. M. Bierwisch für wertvolle Layoutvorschläge
- K. Buck und S. Jacob für die Bereitstellung von Chemikalien.

Außerdem möchte ich mich bei Conny Fritze und Stefan Hülsmann für die Unterstützung bedanken.

Für die gemessenen Massenspektren möchte ich mich bei Herrn Dr. Bartoschek von der Bundesanstalt für Materialforschung bedanken. Ferner möchte ich mich bei der NMR-Abteilung des Institutes für Organische Chemie für die Hilfestellungen und Bereitstellung der Meßzeit ebenso wie für die Diskussion der Ergebnisse bedanken.

Meiner Familie
und Conny

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Phänomene der supramolekularen Chemie in der Nanotechnologie	1
1.2	Molekulare Selbstorganisation	2
1.3	Supramolekulare Wirt-Gast-Wechselwirkungen	3
1.4	Cycloheptatrien als potentieller molekularer Schalter	5
2	Zielsetzung	10
3	Strategie	11
4	Calixarene	12
4.1	Einleitung	12
4.2	Nomenklatur und Einteilung der Calixarene	12
4.3	Synthese von Calixarenen	14
4.4	Konformationen von Calixarenen mit intraanularen Hydroxygruppen	16
4.5	Modifizierung von Calixarenen mit intraanularen Hydroxygruppen	21
4.6	Einige Anwendungen von Calixarenen	23
5	Funktionalisierung von Calixarenen mit Cycloheptatrien	24
5.1	Löslichkeit substituiertter Calixarene	28
5.2	Konformationen	29
5.3	Reaktionen am engeren Rand	32
5.4	Transformation der Cycloheptatrieneinheiten zu Tropyliumeinheiten	36
5.5	Chromogene Calixarene	41
5.5.1	Lösungsmiteleinflüsse	44
5.5.2	Änderung der Acidität	49
5.5.3	Verhalten beim Verdünnen	50
5.5.4	1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol als Lösungsmittel	51
6	Molekulare Erkennung (Komplexbildung)	55
6.1	Bekannte Komplexbildungen mit Calix[4]arenderivaten	55
6.2	NMR-Titration	56
6.3	Wirtmoleküle durch Reaktionen am engeren Rand	58

6.4	Stöchiometrie des Komplexes	67
6.5	Einfluß der Lösungsmittelpolarität	68
6.6	Orientierung des Gastes im Komplex	70
6.7	Einfluß der Beschaffenheit des Gastes auf das Komplexverhalten	72
6.8	Orientierung im Wirt-Gast-Komplex W1-G2	79
6.9	Einfluß der Funktionalisierung am weiteren Rand auf die Komplexbildung	81
7	Pseudorotaxane und Rotaxane	84
7.1	Synthese des molekularen Fadens	89
7.2	Wechselwirkung des molekularen Fadens mit einem makrocyclischen Donatorsystem	93
8	Zusammenfassung	97
9	Experimenteller Teil	100
9.1	Allgemeine Bemerkungen	100
9.2	Arbeitsvorschriften	102
9.2.1	Darstellung von 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren 3	102
9.2.2	Darstellung von 37,38,39,40,41,42-Hexahydroxy-calix[6]aren 4	103
9.2.3	Darstellung von 5,11,17,23-Tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]aren 5	104
9.2.4	Darstellung von 5,11,17,23,29,35-Hexakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-37,38,39,40,41,42-hexahydroxy-calix[6]aren 6	105
9.2.5	Darstellung von 5,11,17,23-Tetracycloheptatrienylium-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]aren-tetrakis(hexafluorophosphat) 9	106
9.2.6	Darstellung von 5,11,17,23,29,35-Hexacycloheptatrienylium-37,38,39,40,41,42-hexahydroxy-calix[6]aren-hexakis(hexafluorophosphat) 10	107
9.2.7	Darstellung von 25,26,27,28-Tetrabutoxy-5,11,17,23-tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)calix[4]aren 7	108
9.2.8	Darstellung von 25,26,27,28-Tetrabutoxy-calix[4]aren	110
9.2.9	Darstellung von 25,26,27,28-Tetrabutoxy-5,11,17,23-tetrakis(cycloheptatrienylium)calix[4]aren-tetrakis(tetrafluoroborat) 11	111

9.2.10	Darstellung von 25,27-Dibenzyl-26,28-dihydroxy-5,11,17,23-tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)calix[4]aren 8	112
9.2.11	Darstellung von 25,27-Dibenzyl-5,11,17,23-tetrakis(cyclohepta-trienylium)-26,28-dihydroxy calix[4]aren-tetrakis(hexafluorophosphat) 12	113
9.2.12	Darstellung von 25,27-Dibenzyl-26,28-dihydroxy-calix[4]aren	114
9.2.13	Darstellung von 26,28-Dibenzyl-5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-dihydroxy-calix[4]aren	115
9.2.14	Darstellung der Ammonium- bzw. Iminiumsalze	117
9.2.15	Darstellung von (4-Brom-phenoxy)tert-butyl-dimethylsilan	117
9.2.16	Darstellung von tert-Butyl[4-(cyclohepta-1,3,6-trienyl)-phenoxy]dimethylsilan	118
9.2.17	Darstellung von tert-Butyl(4-cycloheptatrienylium-phenoxy)dimethylsilan-perchlorat	119
9.2.18	Darstellung von 1-Brom-[4-(cyclohepta-2,4,6-trienyl)]benzol 14	120
9.2.19	Darstellung von 4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)benzoesäure 15	121
9.2.20	Darstellung von 4-Cycloheptatrienylium-benzoesäure-hexafluorophosphat	122
9.2.21	Darstellung von 4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)benzoesäure-6-bromhexylester 16	123
9.2.22	Darstellung von 4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)benzoesäure-6-[4-(cyclohepta-1,3,6-trienyl)phenoxy]hexylester 17	124
9.2.23	Darstellung von 4-Cycloheptatrienylium-benzoesäure-6-(4-cycloheptatrienylium-phenoxy)hexylester-bis(tetrafluoroborat) 18	125
9.3	NMR-Titration	127
10	Literaturverzeichnis	135

Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
Alpha-Trp	Alpha-Signal im Cycloheptatrienylium
Bn	Benzyl
CIS	complexation induced shift
CT	Charge Transfer
FAB-MS	fast atom bombardment mass spectroscopy
h	Stunde
h ν	photonische Energie
HFP	1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol
Hz	Hertz
IR	Infrarotspektroskopie
J	Kopplungskonstante
Konz.	Konzentration
l	Liter
Lit.	Literaturstelle
m/z	Masse/Ladung
MHz	Megahertz
mmol	millimol
MS	Massenspektroskopie
NMR	magnetische Kernresonanzspektroskopie
p	para
ppm	parts per million
tert	tertiär
Trp	Cycloheptatrienylium

1 Einleitung

1.1 Phänomene der supramolekularen Chemie in der Nanotechnologie

Weltweit wird derzeit die Suche nach reversiblen Schaltmöglichkeiten für supramolekulare Systeme forciert. Gemeinsames Ziel ist es, molekulare Schalter zu bauen. Dazu braucht man ein System, das durch einen äußeren Stimulus gezielt die Ordnung und den Informationsgehalt eines supramolekularen Komplexes ändern kann. Anzusiedeln ist diese Forschung im Bereich der Nanotechnologie, die nicht nur als ein neuer Zweig in der Forschung ist, sondern inzwischen als Schlüsselposition für die nächste Innovationswelle angesehen wird. Entsprechend hat das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie am 11.03.1998 einen Wettbewerb für den Milliardenmarkt „Nanokosmos“ gestartet. Es sollen dabei Kompetenzzentren installiert werden, die die bestmögliche Umsetzung von nanotechnologischem Wissen in Produkte, Produktionsverfahren und Dienstleistungen zum Ziel haben. Analysen zufolge werden im Jahre 2000 durch Nanotechnologie hergestellte Produkte ein Marktvolumen im oberen zweistelligen Milliarden-DM-Bereich aufweisen¹.

In der Vergangenheit war es üblich anzunehmen, daß der Weg zu immer kleineren Vorrichtungen über immer kleinere Geräte führen würde. Dieser Miniaturisierungsansatz, der in vielen Gebieten sehr große Erfolge zu verzeichnen hatte, ist in einigen Bereichen an Grenzen gestoßen, die neue Lösungswege, wie es die Nanotechnologie darstellt, unumgänglich machen.

Eine vielversprechende Alternative stellt der Vergrößerungsansatz („engineering up“) zum Aufbau von funktionsfähigen elektronischen Einheiten aus Molekülen dar. WHITESIDES² hat mit seiner Erfindung - der sogenannten Softlithographie - eine Möglichkeit entwickelt, hochaufgelöste Strukturen in einer Größenordnung von ca. 30 nm bis 50 µm im System zu erzeugen. Mit ihrer Hilfe können dreidimensionale Strukturen auf verschiedenen Materialien und auch unebenen Oberflächen hervorgerufen werden. Zusätzlich sind die anfallenden Kosten und der experimentelle Aufwand gering.

So wie WHITESIDES Entwicklung beruhen auch viele andere Beispiele der Nanotechnologie auf einem in der supramolekularen Chemie weit verbreiteten Phäno-

men: der Selbstorganisation. Eine treffende Definition dieses Gebiets gibt das folgende Zitat wieder:

„Supramolekulare Chemie wird als Chemie über das Molekül hinaus definiert, als Chemie der maßgeschneiderten intermolekularen Wechselwirkungen. In Supramolekülen ist Information in Form von strukturellen Besonderheiten gespeichert. Aber nicht das Zusammenwirken von Molekülen, sondern auch das von charakteristischen Molekülteilen (mit bestimmten Funktionen) wird als supramolekular angesprochen“³.

Auch in biologischen Systemen werden durch Selbstorganisation funktionale Strukturen mit Größen zwischen 1 und 10000 nm gebildet. Ein sehr anschauliches Beispiel stellt das Tabakmosaikvirus (TMV)⁴ dar. Es besitzt eine helikale Form mit einem Durchmesser von 18 nm und einer Länge von 300 nm. Insgesamt bilden 2130 identische Untereinheiten das Virus. Die Struktur einer Untereinheit wird durch ein Gen aus etwa 500 Basenpaaren kodiert. Wäre die gesamte Hülle dieses Virus durch ein einziges Gen kodiert, dann wäre ein Gen mit etwa $1 \cdot 10^6$ Basenpaaren notwendig. Ferner lässt sich das Virus in seine Bestandteile zerlegen und ist in vitro in der Lage, sich wieder zum viralen Gebilde durch Assoziation der Untereinheiten zu formieren.

1.2 Molekulare Selbstorganisation

Um den Aufbau von Nanostrukturen zu verstehen, ist es unumgänglich, sich mit den Regeln der molekularen Selbstorganisation zu befassen und diese anzuwenden. Im Beispiel des TMV erfolgt die Assoziation über nichtkovalente Wechselwirkungen, wodurch der gesamte Aufbau dynamisch wird und somit in der Nähe des thermodynamischen Gleichgewichts stattfinden kann. Durch den leichten Auf- und Abbau der Untereinheiten ist der gesamte Selbstorganisationsprozeß selbstkontrollierend und, falls Fehler im Aufbau entstehen, selbstkorrigierend. Zielstrukturen entstehen mit einer hohen Präzision.

In biologischen Systemen werden auch häufig stabile, kovalente Untereinheiten gebildet, die anschließend zur Zielstruktur assoziieren. Im chemischen Sinn würde man von einer hochkonvergenten Synthese sprechen. Insgesamt wird die benötigte Information für eine Zielstruktur drastisch minimiert, wenn der Aufbau durch

die Assoziation identischer Untereinheiten erfolgt, die komplementär in ihren topologischen und elektronischen Eigenschaften zueinander sind. Eine hohe Anzahl resultierender schwacher und reversibler Wechselwirkungen stabilisieren die Zielstruktur stärker (thermodynamisches Minimum) als wenige starke, lokalisierte, kovalente Bindungen⁵.

Im Labor wird analog die klassische sequenzielle Synthese dazu verwendet, Untereinheiten mit speziellen Eigenschaften zu generieren, die dann durch nichtkovalent bindende Wechselwirkungen mit sich selbst oder mit anderen Synthesebausteinen assoziieren und stabile und definierte supramolekulare Aggregate bilden können. Für die Synthese neuartiger, synthetischer Rezeptoren für die Gast-Wirt-Chemie sowie deren Untersuchungen zur supramolekularen Chemie haben CRAM, PEDERSEN und LEHN wesentliche Beiträge geleistet und erhielten gemeinsam für ihre Arbeiten 1987 den Nobelpreis für Chemie⁶.

Da nichtkovalenten Wechselwirkungen im Vergleich zu kovalenten Bindungen nur eine wesentlich schwächere Bindungskraft ausüben können, müssen in den gebildeten Aggregaten große Oberflächen zueinander komplementär sein. Außerdem müssen die bindenden Wechselwirkungen den Entropieverlust, der durch die Organisation der supramolekularen Struktur entsteht, ausgleichen können.

1.3 Supramolekulare Wirt-Gast-Wechselwirkungen

In Cyclodextrinen und Calixarenen werden vorgefertigte, cyclische Systeme als Grundlage für Wirt-Gast-Wechselwirkungen benutzt. Die unsubstituierten Grundgerüste besitzen meist ungerichtete hydrophobe Eigenschaften und sind daher im Informationsgehalt eher gering.

Einen anderen Typ von Wechselwirkungen stellen die Wasserstoffbrückenbindungen und die Metall-Ligand-Wechselwirkungen dar. Sie sind sehr spezifisch und stark ausgerichtet, so daß sie einen hohen Informationsgehalt besitzen. Die starke Ausrichtung der Wechselwirkungen stellt aber auch sehr hohe synthetische Ansprüche, da die komplementären Bausteine, die eine supramolekulare Struktur aufbauen sollen, exakt zueinander passen müssen.

Eine Mittelstellung im Informationsgehalt stellen π -Donor- π -Akzeptor-Wechselwirkungen dar. Charakteristisch ist eine gewisse Ausrichtung und ein nicht zu anspruchsvolles Design in der Herstellung, um zu supramolekularen Gebilden zu gelangen⁵.

Neben diesen Hauptgruppen gibt es noch viele andere nichtkovalente Wechselwirkungen, wie zum Beispiel Kation- π -Wechselwirkungen, van der Waals-Wechselwirkungen etc., die eine unterschiedliche Stärke und Reichweite besitzen.

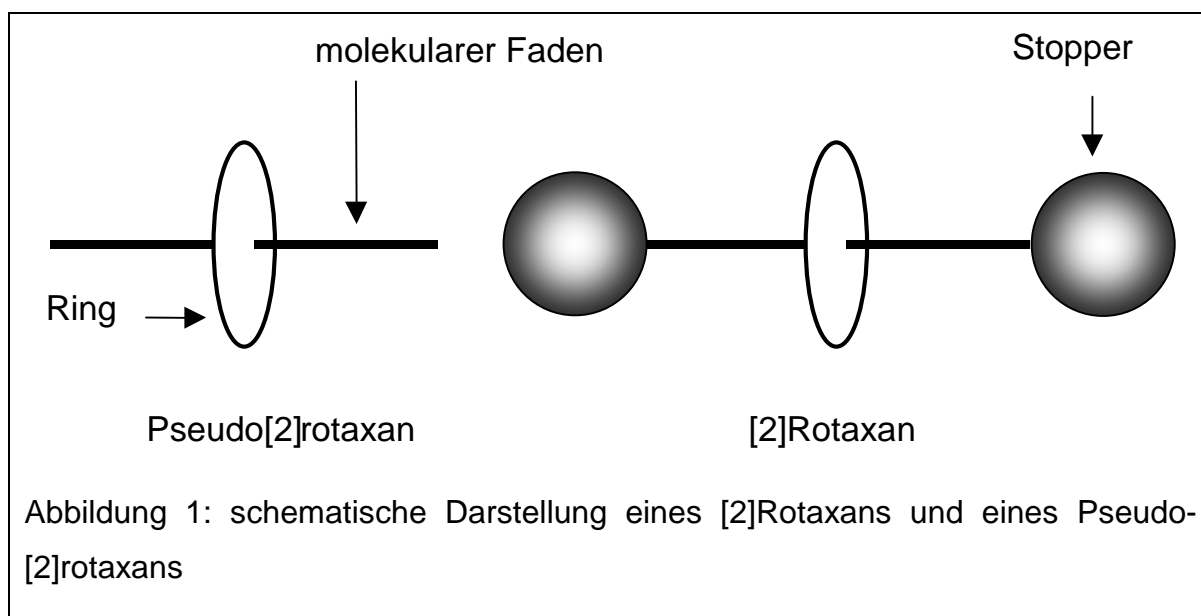
Eine Übersicht über typische intermolekulare Wechselwirkungen in organischen Wirt-Gast-Komplexen gibt folgende Tabelle 1⁷.

Typ		Geometriefaktor	Beispiel	Solvens	typischer ΔG_{HG} -Wert [kJ/mol]
elektrostatisch	Ion - Ion	$(q_A \bullet q_B) / r$	$Br^- + NR_4^+$	Methanol	6
	Ion - Dipol	$(q \bullet \mu) / r^2$	$(CH_2)_2O + NR_4^+$	Chloroform	ca. 3
	Ion - Quadrupol	$(q \bullet Q) / r^3$	$NR_4^+ + \text{Aren}$	Wasser	ca. 1
Induzierte Dipole	Ion - Dipol _{IN}	$(q^2 \alpha) / (2r^4)$	$NR_4^+ + CH_2I_2$	Wasser	1-2
Dispersive Dipole	Dipol _{IN} - Dipol _{IN}	$A \bullet (r_o/r)^6$	Aren + Aren	Chloroform	1,75
Charge Transfer			$Ph(NO_2)_3 + PhMe$	CCl_4	-2
Wasserstoffbrückenbindung			Amid + Amid	Chloroform	5 ± 1
Hydrophober Effekt			Aren + Aren	Wasser	0,4 (pro \AA^2)

Tabelle 1: typische intermolekulare Wechselwirkungen in organischen Wirt-Gast-Komplexen

Durch Anwendung der nichtkovalenten Wechselwirkungen können gezielt Strukturen wie Rotaxane und Catenane aufgebaut werden.

Im Fall von Pseudo-Rotaxanen kommt es zum Auffädeln eines Ringes auf einen fadenförmigen Bestandteil. Wenn der Komplex aus diesen beiden Komponenten so mit blockierenden Endgruppen versehen wird, daß ein Ausfädeln verhindert wird, entsteht ein Rotaxan (Abbildung 1).



Anstelle einer chemischen Bindung liegen sowohl bei Rotaxanen als auch bei Catenanen zwischen den Untereinheiten mechanische Bindungen vor. Die schlechten Ausbeuten der statistischen Catenan-Synthese⁸ können durch nicht-kovalente Wechselwirkungen, insbesondere durch Templateffekte, wesentlich verbessert werden⁹.

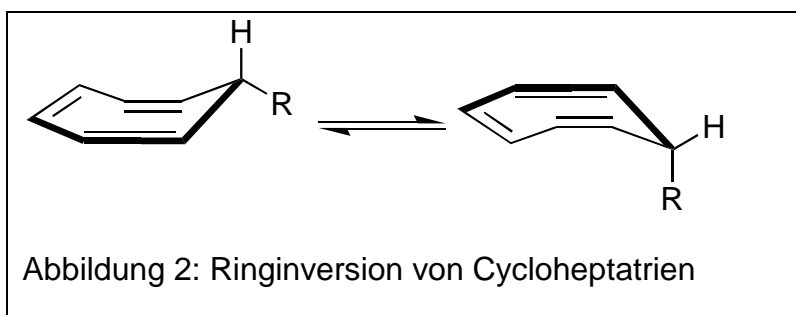
1.4 Cycloheptatrien als potentieller molekularer Schalter

Eine Voraussetzung für eine erfolgreiche Umsetzung des Vergrößerungsansatzes zum Aufbau von funktionsfähigen elektronischen Einheiten aus Molekülen ist die Schaltbarkeit des Systems. Es ist daher von entscheidender Bedeutung, daß in dem molekularen System eine bistabile Funktionseinheit vorhanden ist, die einen Schalter darstellt. Für eine molekulare Elektronik muß ferner ein Informationsaustausch mit der Umgebung möglich sein. Zu den Eigenschaften eines Schalters zählen Reversibilität, Lesbarkeit auf molekularer Ebene und sichere Kontrollierbarkeit⁵.

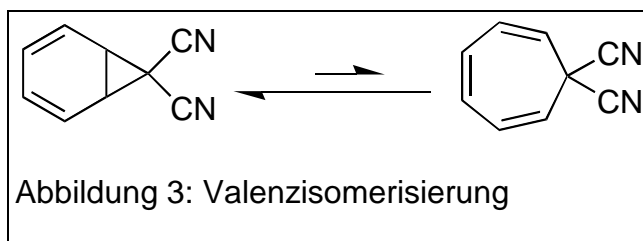
Cycloheptatrien als dreifach ungesättigter Siebenring zeichnet sich chemisch durch seine große Umwandlungsvielfältigkeit aus. Durch thermische und photochemische Modifikation des Cycloheptatriens können gezielt die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Moleküls verändert werden. Deshalb ist der Einbau von Cycloheptatrien in supramolekulare Systeme ein vielversprechender Ansatz für einen molekularen Schalter. Die Aktivierung des molekularen Schalters erfolgt durch einen äußeren Stimulus.

Cycloheptatrien unterliegt thermisch einer Vielzahl möglicher Umlagerungen¹⁰. Die geringsten Aktivierungsenergien benötigen die Ringinversion (ca. 6 kcal/Mol) und die Valenzisomerisierung zum Norcaradien (ca. 10 kcal/Mol).

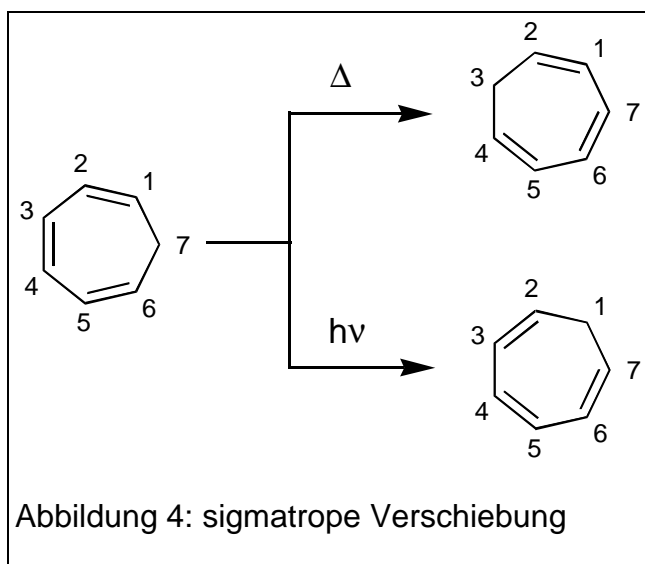
Bei der Ringinversion liegen zwei Wannenformen in einem thermischen Gleichgewicht vor, wobei durch sterisch anspruchsvolle Substituenten die Aktivierungsenergie ansteigt (Abbildung 2).



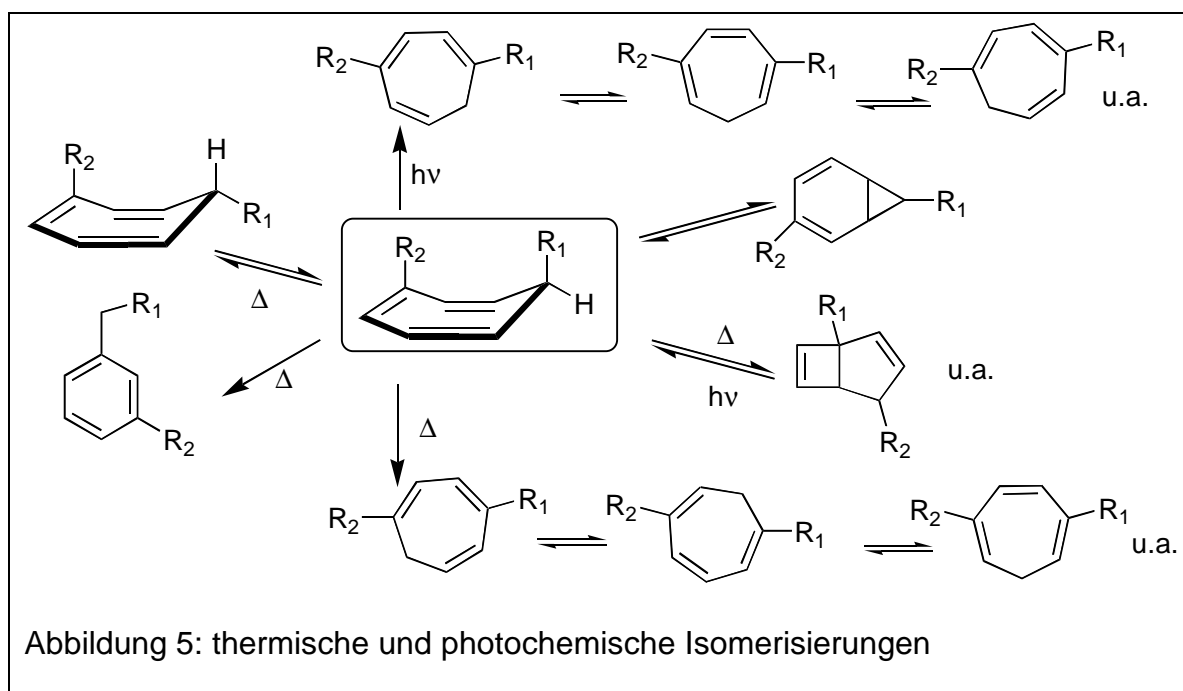
Das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht erfolgt mit geringer Aktivierungsenergie, da die thermische Umlagerung gemäß den WOODWARD-HOFFMANN-Regeln als electrocyclische Reaktion disrotatorisch symmetrieerlaubt ist und daher ohne große Symmetriehürde erfolgt. Während sowohl beim alkylsubstituierten als auch beim unsubstituierten Cycloheptatrien die monocyclische Struktur im Gleichgewicht stark überwiegt, können je nach Substitution unterschiedliche Gleichgewichtslagen eingenommen werden. So liegt beispielsweise 7,7-Dicyan-cycloheptatrien ausschließlich in der Norcaradienform (7,7-Dicyan-bicyclo[4.1.0]heptadien) vor, was durch die elektronischen Eigenschaften (π -Akzeptor) der Cyanidgruppen hervorgerufen wird (Abbildung 3).



Bei höheren Temperaturen (150 °C; ca. 30-33 kcal/Mol) setzen 1,5-sigmatrope Wasserstoffverschiebungen ein, die in einer suprafacialen Synchronreaktion thermisch erlaubt sind. Bei einer photochemischen Isomerisierung folgt eine sigmatrope 1,7-suprafaciale Verschiebung, wobei als Nebenreaktionen Valenzisomerisierungen auftreten können. Durch sigmatrope Verschiebungen entstehen somit verschiedene Isomere, die eine andere Geometrie als die Ausgangsverbindung haben, und somit insbesondere zu einer Veränderung der elektronischen und sterischen Eigenschaften führen können (Abbildung 4).



Weitere Umwandlungen von Cycloheptatrien stellen die Abspaltung von Carben, sowie eine Skelettlagerung (ca. 50 kcal/Mol) und eine Aromatisierungsreaktion mit einer Aktivierungsenergie von ca. 52 kcal/Mol dar. Das breite Spektrum der möglichen Umwandlungen von Cycloheptatrien ist in Abbildung 5 zusammengefaßt.



Cycloheptatrien lässt sich durch Oxidation zum korrespondierenden Tropyliumsystem¹ modifizieren. Aus dem Donatormolekül Cycloheptatrien wird ein Akzeptormolekül, dessen Akzeptorstärke und Farbe durch den jeweiligen aromatischen Substituenten gesteuert werden kann¹¹. Ferner verändert sich die Topologie des Moleküls, da bei der Oxidation des Cycloheptatrienmoleküls aus einem bootförmigen ein planares System mit sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffen entsteht.

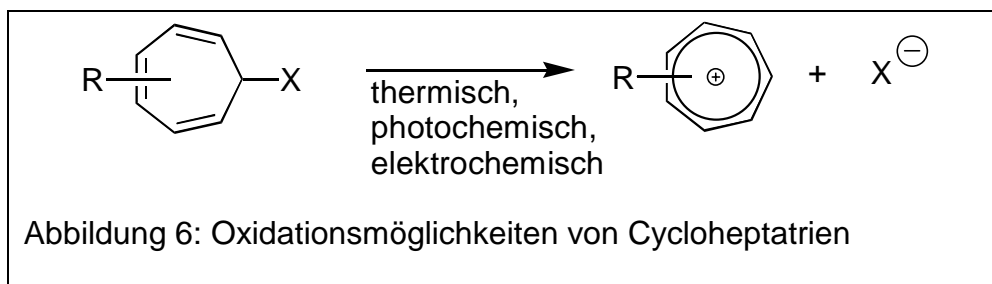
Die Oxidation kann sowohl thermisch¹⁰, photochemisch¹² als auch elektrochemisch¹³ erfolgen.

Im Fall einer thermischen Oxidation erfolgt der Umsatz mit weniger stabilen Carbeniummolekülen, wie zum Beispiel Trityltetrafluoroborat, wobei die Bruttoreaktion als Hydridabspaltung aufzufassen ist¹⁰. Durch die Wahl geeigneter Abgangsgruppen können auch andere Gruppen durch Oxidation aus dem sp^3 -Zentrum entfernt werden.

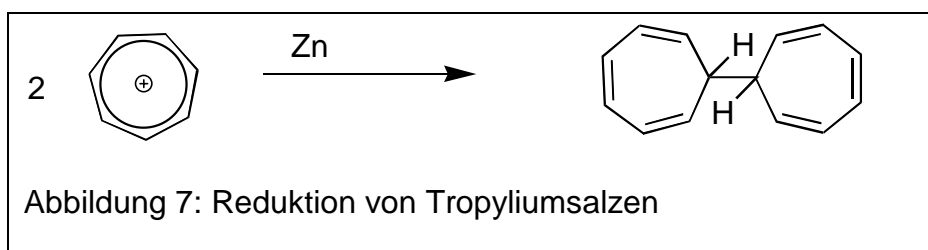
ABRAHAM et al. konnten zeigen, daß durch einen Photoelektronentransfer von Arylcycloheptatrienen auf geeignete Akzeptoren ebenfalls eine Oxidation zum entsprechenden Tropyliumsalz möglich ist¹².

¹ „Tropylium“ ist im deutschen Sprachgebrauch ein gängiger Begriff für den kationischen Siebenring. In der IUPAC-Nomenklatur wird stattdessen „Cycloheptatrienylium“ verwendet.

Durch elektrochemische Oxidation konnten von ABRAHAM et al.¹³ Tropyliumsalze in hohen Ausbeuten erzielt werden (Abbildung 6).

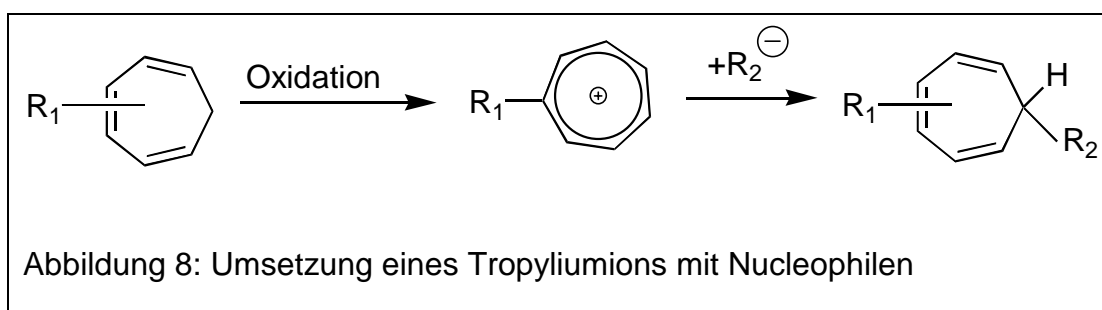


Mittels katalytischer Hydrierung gelangt man zum Cycloheptan. Demgegenüber erfolgt unter reduktiven Bedingungen mit Zink, Magnesium, Aluminium, Mangan, Kobalt, Zinn und Chrom(III) eine radikalische Dimerisierung zum 7,7'-Bitropyl¹⁴ (Abbildung 7).



Das Tropyliumion als oxidierte Form des Cycloheptatriens eignet sich hervorragend dazu, weitere Reaktionen mit Nucleophilen durchzuführen. Im Verlauf dieser Reaktionen erfolgt ein Übergang vom Tropyliumion zum substituierten Cycloheptatrien (Abbildung 8).

Als Nucleophile kommen eine Vielzahl von Verbindungen in Frage (beispielsweise Alkoholate, Thiole, Amine, CH-acide Verbindungen, Cyanid-, Thiocyanat- und Azidionen).

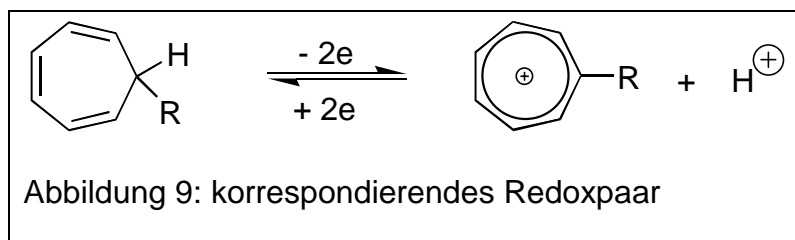


Wenn es sich um eine Zweitsubstitution ($R_1 \neq H$) am Cycloheptatrien handelt, treten Isomerengemische auf, die häufig schwer zu trennen sind.

2 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein System zu entwickeln, das Informationen in Form von strukturellen Besonderheiten speichert und somit als Supramolekül fungieren kann.

So beschäftigen sich ABRAHAM et al. seit längerem mit dem korrespondierenden System aus Cycloheptatrien und Tropyliumion (Abbildung 9).



Bei dieser Kombination können durch Oxidation von Cycloheptatrien große Eigenschaftsänderungen des Gesamtsystems (Topologie, Löslichkeit, Absorptionsverhalten) erzielt werden, woraus eine molekulare Schaltbarkeit resultiert.

In diesem Zusammenhang ist es von Interesse parallel zu den Untersuchungen an den monomeren Systemen Cycloheptatrien als zentrale Funktionseinheit in neuartige makrocyclische Systeme einzubinden, um eine Verstärkung der Wechselwirkungen und der Eigenschaftsänderungen nach Oxidation zu ermöglichen.

Im Vordergrund steht dabei die gezielte Suche nach Molekülkombinationen, die supramolekulare Strukturen auf der Basis von nichtkovalenten Bindungen bilden, um sie zu schaltbaren Systemen weiterzuentwickeln.

Die Bearbeitung dieser Aufgabenstellung orientierte sich dabei an folgendem Zeitplan:

1. Aufbau von makrocyclischen Systemen mit Cycloheptatrieneinheiten auf der Basis
 - a) vorgefertigter makrocyclischer Systeme sowie
 - b) der Synthese eines fadenförmigen Systems
2. Untersuchung der strukturellen und konformativen Eigenschaften dieser Systeme
3. Evaluierung der molekularen Schaltbarkeit durch Oxidation des Cycloheptatriens

4. Synthese neuartiger supramolekularer Wirt-Gast-Komplexe
5. Etablierung geeigneter NMR-analytischer Methoden zur Bestimmung der Komplexbildung

3 Strategie

Für den Einbau von Cycloheptatrien in supramolekulare Systeme wurden folgende Strategien entwickelt.

Bereits vorgefertigte makrocyclische Systeme wie Cyclodextrine oder Calixarene können mit Cycloheptatrien funktionalisiert werden. Ausgewählt wurden Calixarene, da diese bereits einen Hohlraum besitzen, der für Wirt-Gast-Komplexe ausgenutzt werden kann. Desweiteren sind Calixarene einfacher zu funktionalisieren und erlauben Aussagen über die Konformation. Diese Kombination von Vorteilen im System Cycloheptatrien und Calixaren sollte die Darstellung von Wirten, die eine potentielle Schaltbarkeit beinhalten, ermöglichen (Kapitel 4).

Eine weitere Strategie stellt die Synthese eines fadenförmigen Systems dar, in dem Cycloheptatriene eingebaut sind. Dieses System kann zur Bildung einer supramolekularen Struktur sowohl mit einem makrocyclischen System mit Akzeptoreigenschaften als auch in der oxidierten Form des molekularen Fadens mit einem makrocyclischen System, das Donatoreigenschaften besitzt, in Wechselwirkung treten. Beide Fälle führen zur Bildung der gewünschten Pseudorotaxanen (Kapitel 7).

4 Calixarene

4.1 Einleitung

Calixarene sind cyclische Kondensationsprodukte von Phenolen oder Resorcinen mit Aldehyden. Die Namensgebung geht auf das zuerst untersuchte p-tert-Butyl-calix[4]aren zurück, da hierbei die vier Areneinheiten so miteinander verbrückt sind, daß eine kelchartige [calix (griechisch) = Kelch] Struktur entsteht.

4.2 Nomenklatur und Einteilung der Calixarene

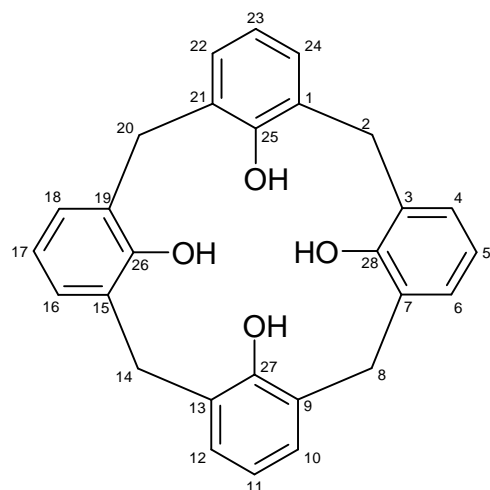
Für eine exakte Beschreibung dieser Verbindungen bieten sich mehrere Möglichkeiten an.

CRAM und STEINBERG¹⁵ bezeichnen Ringsysteme, wie sie in Abbildung 10 zu sehen sind, als [1.1.1.1]Metacyclophane.

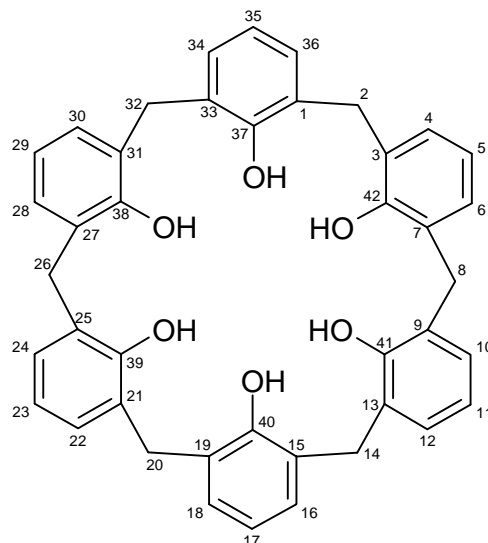
Nach dem System der IUPAC-Nomenklatur¹⁶ bezeichnet man das unsubstituierte Metacyclophan a) in Abbildung 10 als Pentacyclo[19.3.1.1^{3,7}.1^{9,13}.1^{15,19}]octacosan-1(25),3,5,7(28),9,11,13(27),15,17,19(26),21,23-dodecaen-25,26,27,28-tetraol.

Allgemein durchgesetzt hat sich aber die von GUTSCHE vorgeschlagene Nomenklatur, die auch dieser Dissertation zugrunde liegt¹⁷. Hierbei dient als Stammsystem Calixaren. Zwischen den Wörtern „Calix“ und „aren“ wird in eckigen Klammern die Zahl der im Makrocyclus enthaltenen Arenringe angegeben. Die Nummerierung erfolgt entsprechend der systematischen Nomenklatur und die Substituenten werden gemäß den IUPAC-Regeln als Prä- bzw. Suffixe angegeben¹⁶. Zwei Beispiele: Verbindung a) in Abbildung 10 heißt 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren bzw. abgekürzt Calix[4]aren.

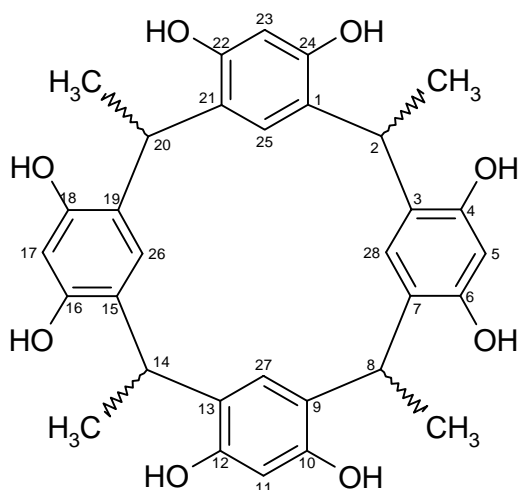
Dementsprechend wird Verbindung c) als 2,8,14,20-Tetramethyl-4,6,10,12,16,18,22,24-octahydroxyresorc[4]aren bezeichnet.



a)



b)



c)

Abbildung 10: Numerierung von Calixarenen

Calixarene können, je nach Orientierung der Hydroxygruppen zum Ring, in zwei Gruppen unterteilt werden¹⁸:

- I) Calixarene mit „endo“-ständigen OH-Gruppen: charakteristische Beispiele sind die Verbindungen a) oder b) in Abbildung 10. Man bezeichnet sie auch als Makrocyclen mit intraanularen Hydroxygruppen. Sie entstehen durch basenkatalysierte Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd.
- II) Calixarene mit „exo“-ständigen OH-Gruppen: Diese zweite Gruppe wird durch eine säurekatalysierte Kondensation von Resorcin mit Aldehyden (außer

Formaldehyd) hergestellt, wobei sich ein cyclisches Tetramer ausbildet. Ein Beispiel ist die Verbindung c) in Abbildung 10. Sie werden auch als Makrocyclen mit extraanularen Hydroxygruppen bezeichnet.

4.3 Synthese von Calixarenen

Die ersten Darstellungen von Calixarenen erfolgten bereits im Jahre 1872 durch den Chemiker A. v. BAEYER auf der Suche nach neuen polymeren Werkstoffen¹⁹. Er erzielte ein nichtkristallines, harziges Produkt, dessen Struktur mit den damaligen Mitteln nicht näher untersucht werden konnte.

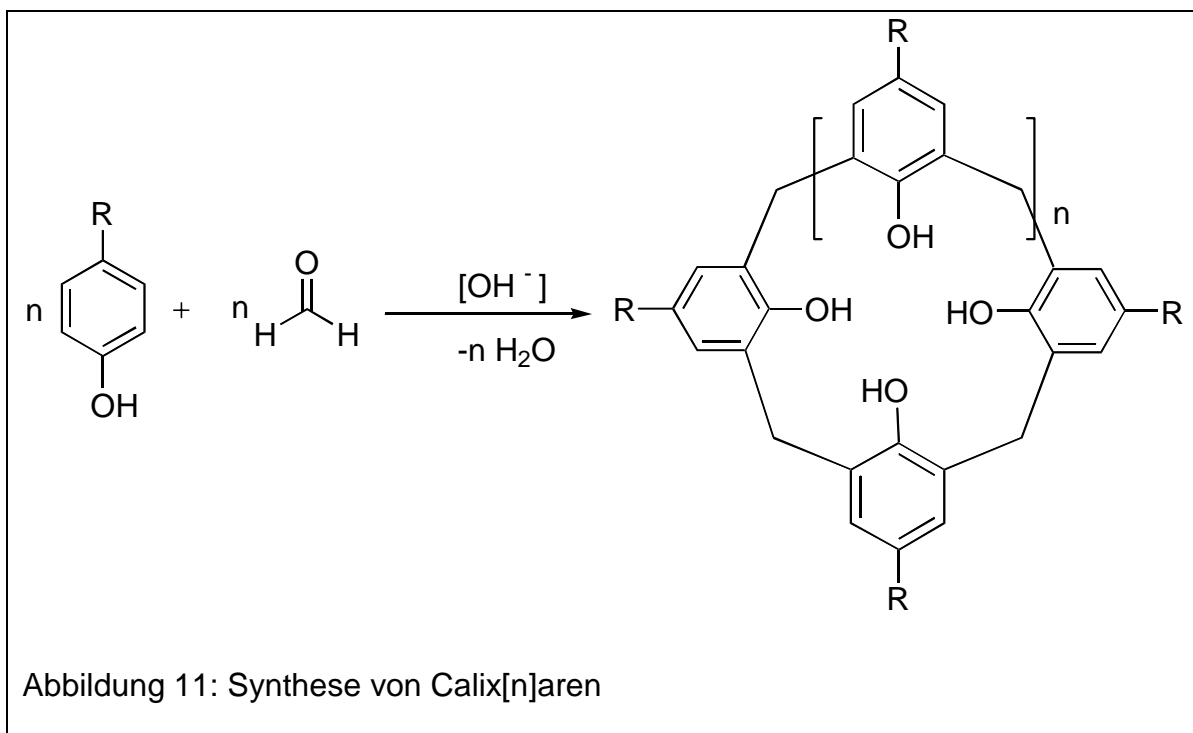
BAEKELAND entwickelte 30 Jahre später einen Prozeß zur Darstellung eines blasenfreien Phenolplastmaterials²⁰. Dieses nichtleitende, polymere Material fand unter dem Namen Bakelite eine vielseitige Verwendung, wodurch das Interesse am Phenol-Formaldehyd-Prozeß erneut geweckt wurde.

Erst in den vierziger Jahren unseres Jahrhunderts postulierten ZINKE und ZIEGLER eine tetramere Struktur in der basenkatalysierten Reaktion von Phenolen mit Formaldehyd sowie der säurekatalysierten Umsetzung von Resorcin mit höheren Aldehyden²¹.

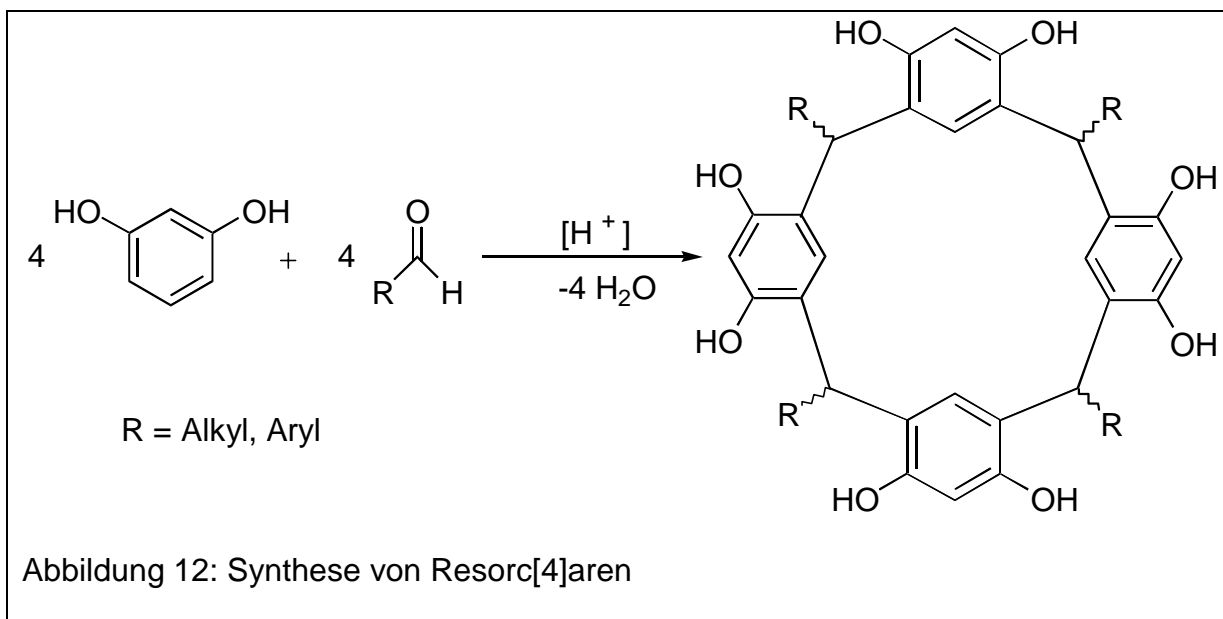
GUTSCHE beschrieb 1981, daß je nach Reaktionsbedingungen für die Kondensation von p-tert-Butylphenol mit Formaldehyd unterschiedliche Cyclooligomere mit Ringgrößen zwischen vier und acht Areneinheiten entstehen²².

Inzwischen sind die Parameter zur gezielten Darstellung der jeweiligen Ringgrößen gut bekannt^{23,24,25}. Dabei zeigt sich, daß die Bildung von p-tert-Butyl-calix[4]aren (Knüpfung von acht kovalenten Bindungen) unter thermodynamischer und die Bildung von p-tert-Butyl-calix[8]aren (Knüpfung von 16 kovalenten Bindungen) unter kinetischer Kontrolle stattfindet. Die Generierung vom p-tert-Butyl-calix[6]aren (Knüpfung von 12 kovalenten Bindungen) wird vermutlich durch einen Templateffekt der gewählten Base erzielt. Die Multigrammdarstellung ist dabei auf keine Verdünnungstechnik angewiesen, wie sie sonst zur Bildung von Makrocyclen üblich ist. Calixarene mit höherer oder ungerader Arenanzahl sind bislang nur mit geringeren Ausbeuten synthetisiert worden (Abbildung 11).

Neben diesen Eintopfbedingungen sind in den letzten Jahren auch eine Vielzahl von schrittweisen Synthesen und Fragmentkondensationen veröffentlicht worden. Da der präparative Aufwand wesentlich höher ist, werden die Synthesen nur für spezielle oder unsymmetrische Calixarene benutzt^{26,27}.



Im Gegensatz zur gewöhnlich basenkatalysierten Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd erfolgt die Darstellung von Resorc[4]aren protonenkatalysiert (Abbildung 12). Es kann keine gezielte Reaktion von Resorcin mit Formaldehyd wegen der erhöhten Reaktivität erzielt werden. Erst durch Verwendung von Acetaldehyd oder höheren Aldehyden sind cyclische Tetramere zugänglich²⁸. Durch unterschiedliche Konformationen an den Brücken ist die Bildung von vier Diastereomeren möglich. Inzwischen sind jedoch Bedingungen gefunden worden, unter denen die Bildung einer Konformation bevorzugt stattfindet²⁹.



4.4 Konformationen von Calixarenen mit intraanularen Hydroxygruppen

Eine besondere Eigenschaft der Calix[4]arene liegt in ihrer räumlichen Struktur. Durch die Möglichkeit der freien Drehbarkeit um die σ -Bindung der Methylenbrücken kann es bei Calix[4]arenen zur Ausbildung unterschiedlicher Konformationen kommen. Die dabei auftretenden stabilsten Konformationen wurden von GUTSCHE als „cone“, „partial-cone“, „1,3-alternate“ und „1,2-alternate“ bezeichnet¹⁷, die sich heute als allgemein akzeptierte Begriffe etabliert (Abbildungen 13, 14, 15, 16) haben. Sie unterscheiden sich in der Lage der jeweiligen Areneinheiten zueinander in bezug auf eine durch die Methylenbrücken aufgespannte Molekülebene. Dadurch ist eine entsprechende Beschreibung größerer Calixarene als Calix[5]aren nicht mehr eindeutig möglich.

In Calix[6]aren gibt es beispielsweise zwei stabile Konformationen, in denen die Methylenbrücken keine Ebene aufspannen. Wenn die Hydroxygruppen alle in eine Richtung weisen, dann nehmen die Methylenbrücken eine bootförmige Anordnung ein. Falls jeweils drei benachbarte Hydroxygruppen sich auf einer Seite befinden, liegen die Methylenbrücken in einer sigmoiden Anordnung vor.

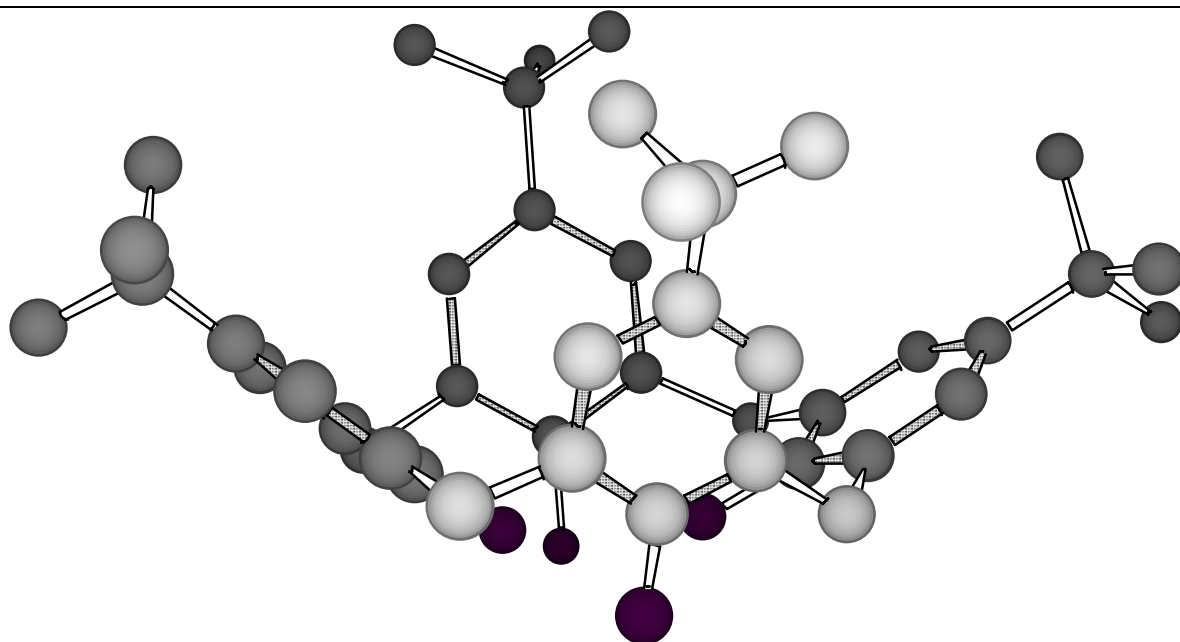


Abbildung 13: MM2 Berechnungen einer „cone“-Konformation (ohne Wasserstoffatome)

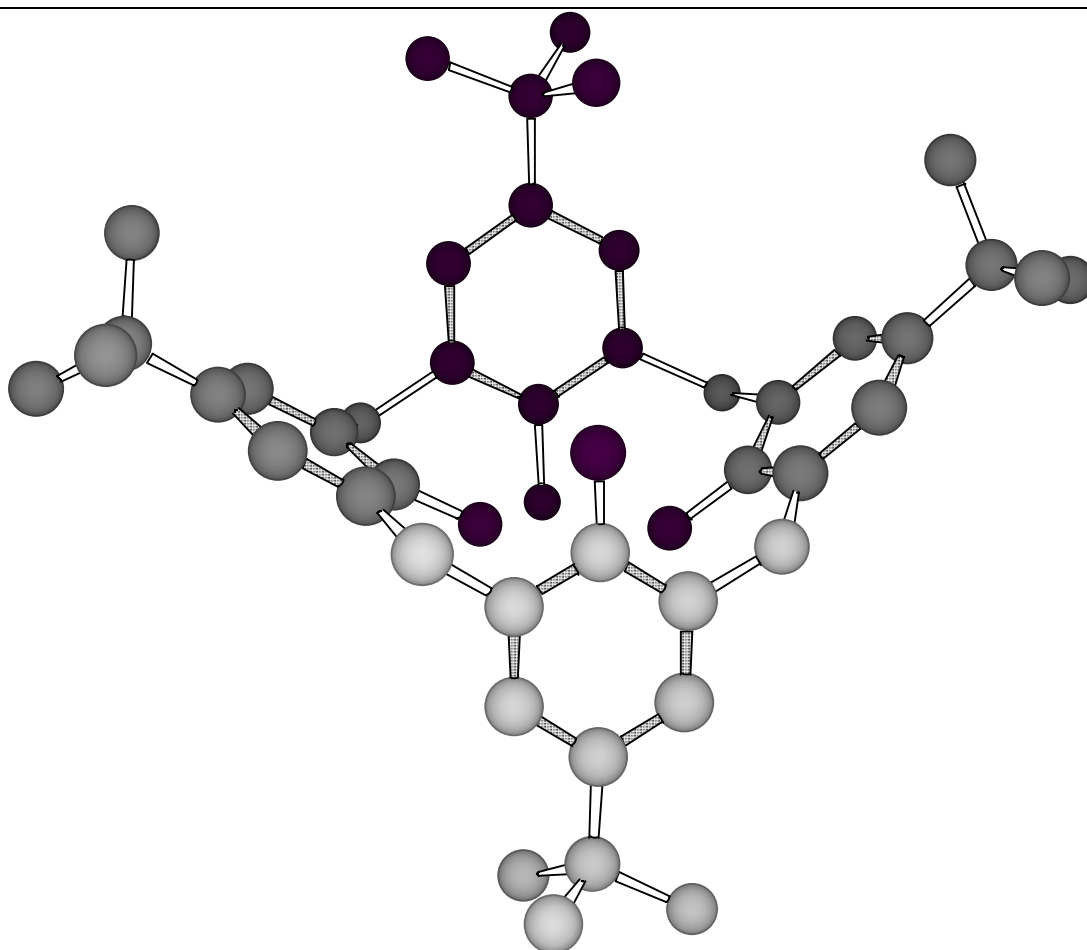


Abbildung 14: MM2 Berechnung einer „partial-cone“-Konformation (ohne Wasserstoffatome)

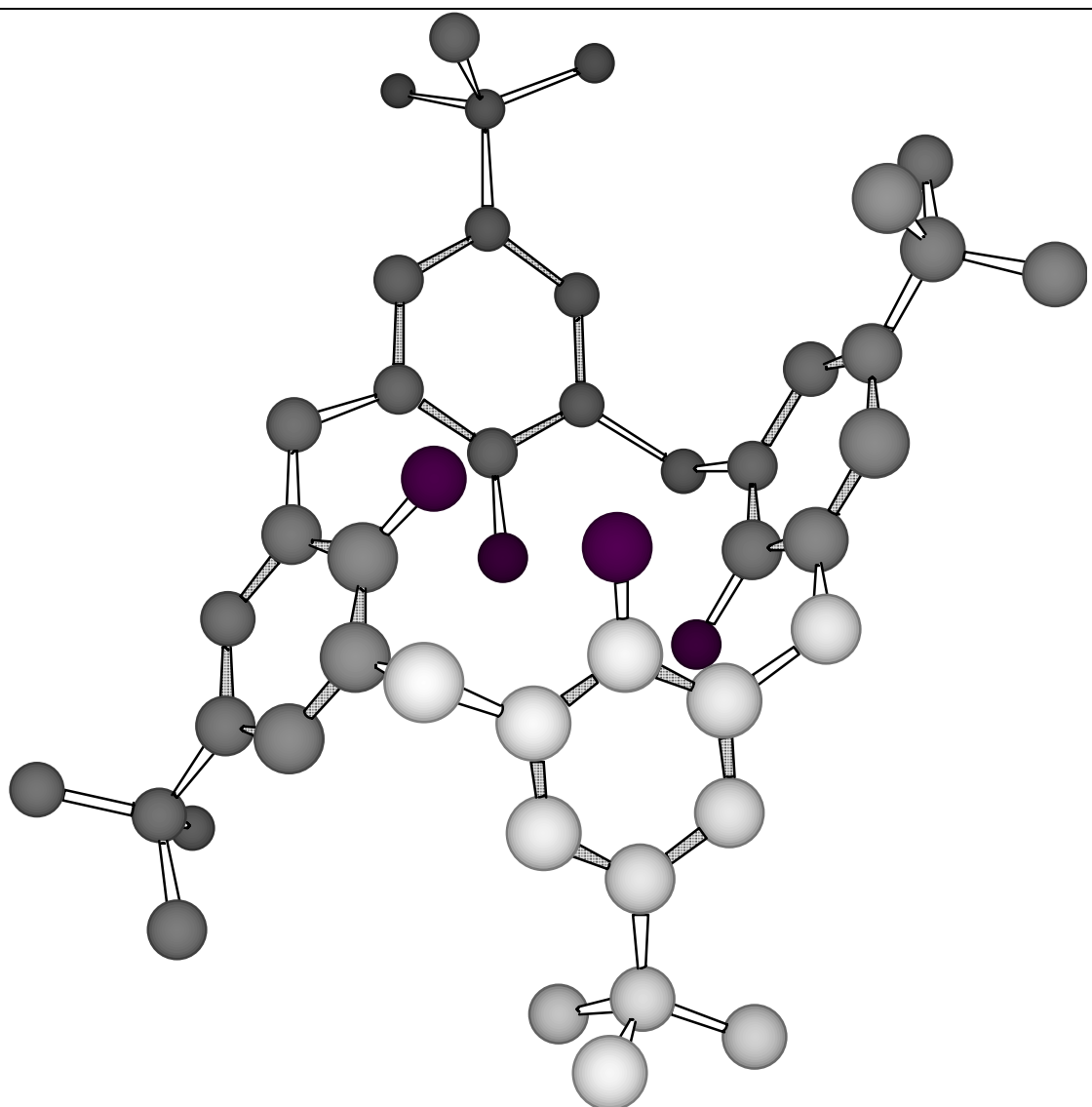


Abbildung 15: MM2 Berechnung einer „1,2-alternate“-Konformation (ohne Wasserstoffatome)

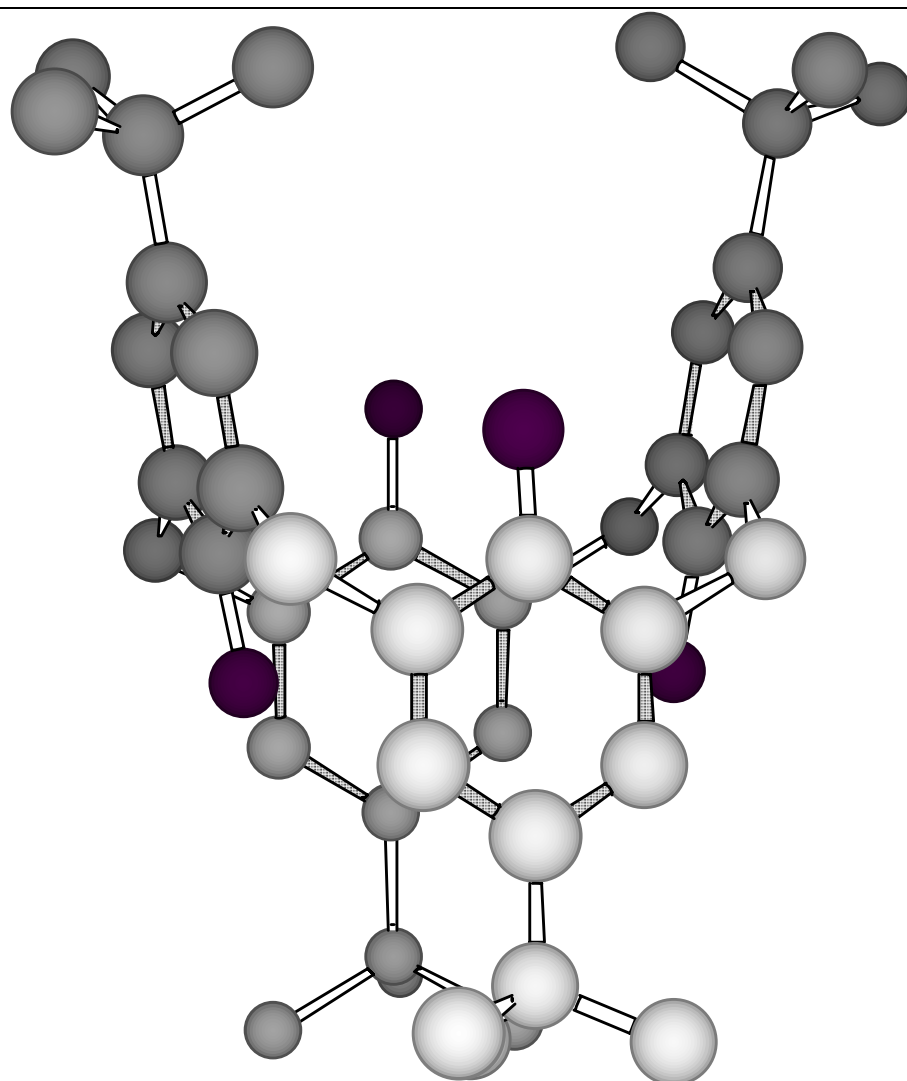
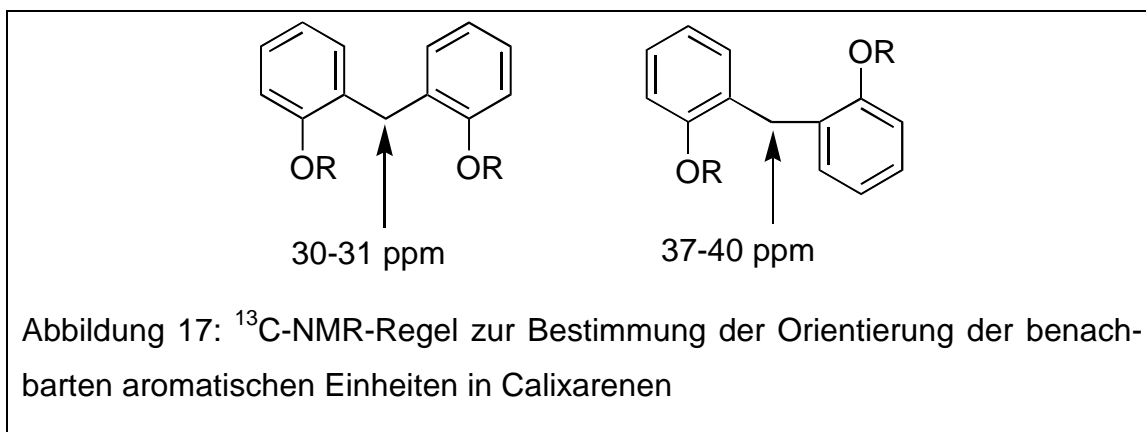


Abbildung 16: MM2 Berechnung einer „1,3-alternate“-Konformation (ohne Wasserstoffatome)

Im festen Zustand konnte mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen gezeigt werden, daß Calix[4]arene stets eine „cone“-Konformation einnehmen. In dieser Konformation liegt ein Ring von Wasserstoffbrückenbindungen vor, wobei jede der phenolischen Hydroxygruppen gleichzeitig als Akzeptor und als Donator einer Wasserstoffbrückenbindung fungiert. Die Dominanz dieser Wechselwirkung erklärt auch den Befund, daß selbst Calix[4]arene mit unterschiedlichen para-Substituenten im kristallinen Zustand in der „cone“-Konformation vorliegen³⁰. Auch bei den höheren Homologen, Calix[6]aren²⁸ und Calix[8]aren³¹, liegen Konformationen vor, deren Stabilität durch Ausbildung einer maximalen Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen resultiert.

KÄMMERER zeigte zuerst mittels dynamischer ¹H-NMR-Spektroskopie, daß die Konformationen der Calix[4]arene sich ineinander umwandeln lassen³². Durch die Anzahl und Lage der Resonanzen der Methylenprotonen in den Brücken können sogar gleichzeitig vorliegende Konformationen bestimmt werden²⁸. So folgt aus der „cone“-Konformation, daß die vier Methylengruppen äquivalent sind, die Methylenprotonen aber bei tiefen Temperaturen in ein Paar von Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von 12-14 Hz koppeln, wie es für geminale Protonen typisch ist. Mit steigender Temperatur fallen die Methylensignale zu einem scharfen Signal zusammen, was mit einer schnellen Umwandlung in zwei entgegengesetzte „cone“-Konformationen erklärt wird³³.

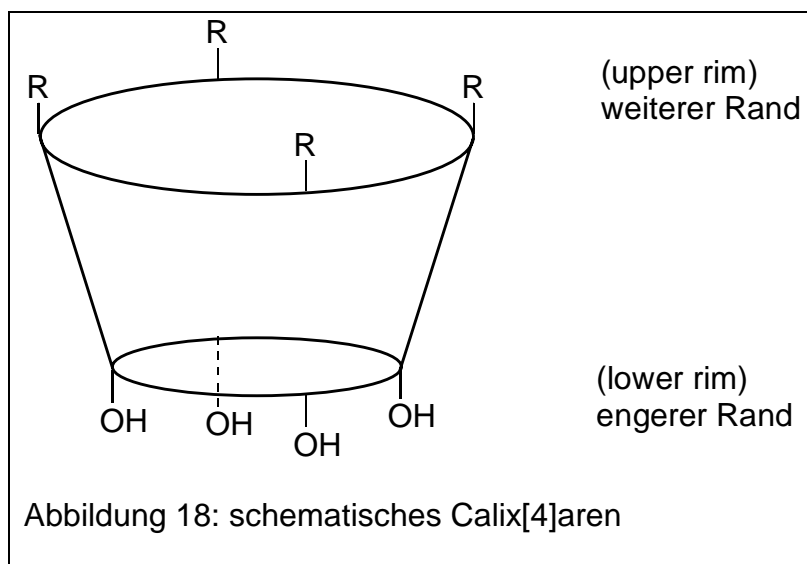
Von PRADOS et al. wurde eine Regel zur Bestimmung der Konformation von Calix[4]arenen in Lösung mittels ¹³C-NMR Spektroskopie vorgeschlagen. Demnach liegen die Signale der verbrückenden Methylenheiten im Bereich von ca. 30-31 ppm, wenn benachbarte aromatische Einheiten sich zur gleichen Seite orientieren. Falls die aromatischen Einheiten in unterschiedliche Richtungen zeigen, wird eine Signallage von ca. 37-40 ppm erwartet³⁴ (Abbildung 17). Diese Regel wurde von GUTSCHE et al. auf Calix[6]arene übertragen³⁵. Die Richtigkeit der Regel konnte von PRADOS et al. auch für 1,3-disubstituierte Calix[4]arene aufgezeigt werden³⁶.



4.5 Modifizierung von Calixarenen mit intraanularen Hydroxygruppen

Generell kann eine chemische Reaktion an den zwei unterschiedlichen Seiten des Calixarengerüsts stattfinden (Abbildung 18).

- Funktionalisierung an der phenolischen Hydroxygruppe (lower rim)
- Substitution an der para-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe (upper rim)



Eine chemische Modifizierung der Calixarenstruktur unter Beibehaltung des Grundgerüsts geht oft mit einer drastischen Änderung der physikalischen Eigenschaften einher. Calixarene besitzen gewöhnlich einen sehr hohen Schmelzpunkt und eine schlechte Löslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Insbesondere durch Modifizierungen am engeren Rand werden häufig sowohl

erniedrigte Schmelzpunkte als auch eine wesentlich verbesserte Löslichkeit erzielt. Außerdem können geeignete Substituenten die Mobilität des Calixarengerüsts stark beeinflussen.

Am engeren Rand (lower rim) sind insbesondere O-Alkylierungen und O-Acylierungen geeignete Modifikationsmöglichkeiten. Wenn der einzuführende Substituent für alle Hydroxygruppen größer als ein Acetyl- bzw. Propylrest ist, kann die freie Beweglichkeit der Calix[4]arene eingefroren und die jeweiligen Konformere voneinander getrennt werden³⁷.

Bei sonst gleichen Parametern kann durch Wahl der Base gezielt eine Konformation gebildet werden. So kann es in der Darstellung von Tetra-O-alkyl-calix[4]arenen zur 100 %igen Ausbildung der „cone“-Konformation bei Einsatz von Natriumcarbonat und bei Einsatz von Cäsiumcarbonat zu einer ebenfalls 100 %igen Bildung des „partial cone“-Isomers als Base kommen³⁸.

Neben dieser vollständigen Umsetzung aller reaktiven Hydroxygruppen kann durch geeignete Reaktionsbedingungen auch eine partielle und gezielte Umsetzung erfolgen. Die Anwendung stöchiometrischer Mengen einer schwachen Base (z.B. Na_2CO_3) führt zur Bildung von nur teilweise O-alkylierten Calixarenen. Auf diese Weise sind insbesondere 1,3-Diether von p-tert-Butyl-calix[4]aren seit langem zugänglich³⁹. Nach diesen selektiven Reaktionen vermögen die freien phenolischen Hydroxygruppen weiterhin durch den engeren Rand zu invertieren. Daher ist es also wichtig, durch geeignete Wahl der Reaktionsparameter eine syn- oder eine anti-Anordnung der umgesetzten Hydroxygruppen zu erzielen⁴⁰.

Bei den wesentlich größeren und flexibleren Calix[6]arenen und Calix[8]arenen ist es erheblich schwieriger abzuschätzen, ob eine Fixierung in einer bestimmten Konformation durch Reaktion mit den phenolischen Hydroxygruppen stattfindet. In solchen Systemen können - je nach Größe der para-Substituenten - auch diese durch den Ring schwingen²⁸.

Am weiteren Rand (upper rim) sind in para-Stellung zur phenolischen Hydroxygruppe direkt nur wenige Reaktionen möglich, wie zum Beispiel eine ipso-Nitrierung⁴¹, da aufgrund der Herstellung von Calixarenen diese mit einer tert-Butylgruppe besetzt ist. Um diese Stelle für weitere Reaktionen zugänglich zu machen, besteht die Möglichkeit einer Transbutylierung⁴². Dabei wird unter der kataly-

tischen Wirkung von Aluminiumtrichlorid die tert-Butylgruppe auf Toluol oder zugesetztes Phenol übertragen. Diese Reaktion nimmt eine Schlüsselstellung in der Calixarenchemie ein, weil in anschließenden Reaktionen eine Vielzahl von Syntheseschritten, wie sie aus der Phenolchemie bekannt sind, durchgeführt werden können. Die Synthesestrategien werden in eine elektrophile Substitution, die Chinomethan-, die Chlormethylierungsrouten und die Claisenumlagerungsrouten unterteilt²⁸.

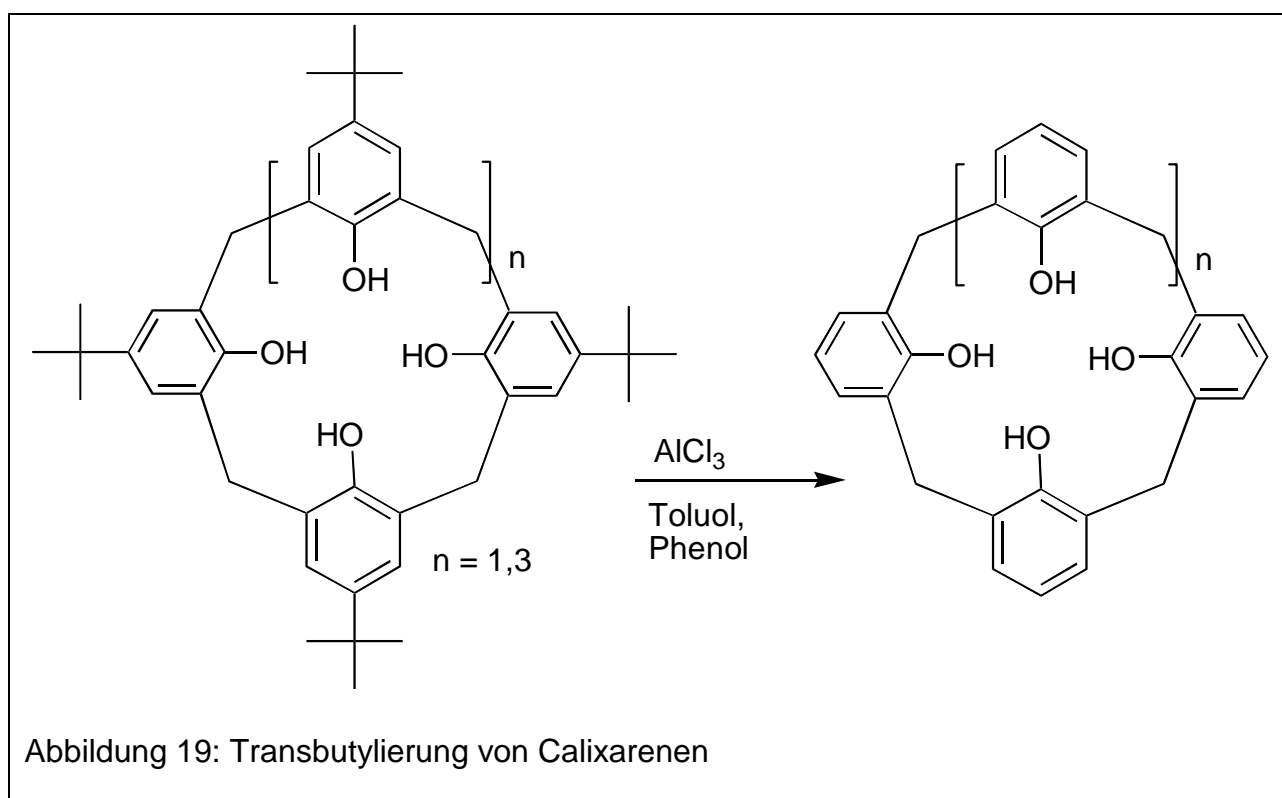
4.6 Einige Anwendungen von Calixarenen

Viele Anwendungen beruhen auf dem Komplexbildungsvermögen der Calixarene, zum Beispiel die Dekontamination von Abwässern oder der Zusatz in Klebstoffen zur schnelleren Aushärtung. Ebenso sind sie bereits als Katalysatoren (Phasen-Transferkatalysator, heterogene oder enzymatische Reaktionen) benutzt worden. In der Analytik werden Calixarene als stationäre Phase in der Chromatographie oder zur quantitativen Bestimmung von Natrium- neben Kaliumionen mit Hilfe von ionenselektiven Feldeffekt-Transistoren benutzt.

5 Funktionalisierung von Calixarenen mit Cycloheptatrien

Calixarene sind das Kondensationsprodukt von p-substituierten Phenolen mit Formaldehyd. Für eine Funktionalisierung der Calixarene in der para-Position greift man auf die oben bereits beschriebene Transbutylierung zurück⁴².

Am Calixarengerüst stehen nun die para-Positionen in 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren **3** als auch in 37,38,39,40,41,42-Hexahydroxy-calix[6]aren **4** für weitere Reaktionen zur Verfügung (Abbildung 19).



Die Funktionalisierung der Calixarene **3** und **4** mit Cycloheptatrien sollte mittels einer möglichst einfachen und in guten Ausbeuten verlaufenden Reaktion durchgeführt werden.

Die Monomereinheit dieser zu funktionalisierenden Calixarene ist ein ortho-substituiertes Phenol. Reaktionen, die für aktivierte Aromaten typisch sind⁴³, sollten daher auch auf das Calixarenmolekül übertragbar sein. Gegenüber anderen bekannten Funktionalisierungsmethoden am Calixarengerüst sollte somit eine einfache Modifizierung über die phenolische Einheit möglich sein.

Für die Darstellung von 4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)phenol steht eine ausgearbeitete Reaktionsvorschrift zur Verfügung⁴⁴. Das Phenol wird hierbei im Über-

schuß mit 7-Methoxycyclohepta-1,3,5-trien unter Zugabe von Eisessig ohne Zusatz von Lösungsmittel versetzt und erwärmt.

Eine äquivalente Übertragung der Reaktionsvorschrift ohne Lösungsmittel ergibt eine Suspension, in deren Verlauf die Darstellung von 5,11,17,23-Tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]aren **5** jedoch nicht erfolgreich war. In weiteren Versuchsreihen wurde die Stöchiometrie der Reaktionspartner variiert. Das Verhältnis von Calix[4]aren **3** zu 7-Methoxycyclohepta-1,3,5-trien wurde innerhalb eines weiten Bereiches - von einem Überschuß bis zum mehrfachen Unterschuß - verändert. In diesen Versuchsreihen konnte ebenfalls keine Umsetzung beobachtet werden.

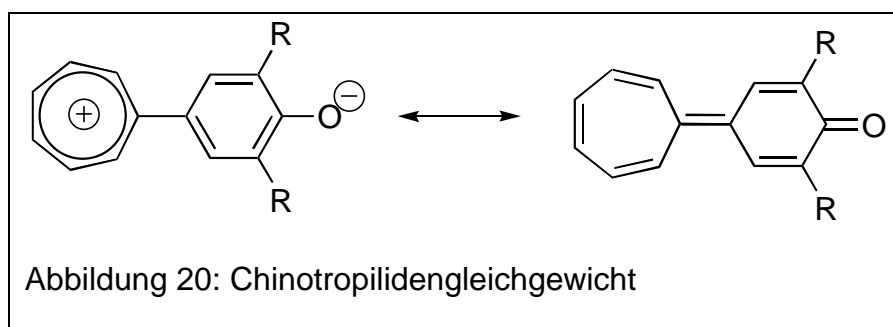
Sowohl unterschiedliche Reaktionszeiten als auch unterschiedliche Reaktionstemperaturen hatten keinen positiven Einfluß auf die Darstellung von **5**. Eine einfache Übertragung der Reaktionsvorschrift von aktivierten Aromaten auf das Calix[4]arenmolekül war entgegen vorheriger Annahme nicht möglich.

Ein grundlegender Unterschied zwischen Phenol und Calix[4]aren **3** stellt die wesentlich schlechtere Löslichkeit der Calix[4]arene dar. Die Reaktion, die in heterogener Phase nicht zur gewünschten Umsetzung geführt hatte, sollte daher in eine Reaktion in homogener Phase überführt werden. Toluol erwies sich als geeignetes Lösungsmittel für das Calix[4]aren **3**, um eine homogene Reaktionsführung zu gewährleisten. Mit Toluol als Lösungsmittel wurden wiederum die Versuchsparmeter (Stöchiometrie, Reaktionszeit, Reaktionstemperatur, Eisessigzusatz) variiert. Erste Substitutionserfolge wurden mit Toluol als Lösungsmittel und einem Überschuß an 7-Methoxycyclohepta-1,3,5-trien erzielt. Das gewünschte Produkt **5** konnte allerdings nicht isoliert werden, sondern nur Reaktionsprodukte ohne einheitlichen Substitutionsgrad. Die Ausbeute der unvollständig umgesetzten Calix[4]arene lag unter 10 %. Als weiteres Reaktionsprodukt entstand ein schwerlöslicher violetter Niederschlag, der nicht weiter charakterisiert werden konnte.

Erste Optimierungsansätze, in denen die Konzentration, die Reaktionszeit und der pH-Wert variiert wurden, lieferten das gewünschte Produkt mit einer Ausbeute von 12 %. Als Nebenprodukt fiel wiederum der violetter Feststoff an.

Um eine erfolgversprechende Synthese des Calix[4]arendervatives **5** zu erarbeiten, erschien es unerläßlich zu sein, die Bildung des violetten Feststoffes zu unterdrücken.

FÖHLISCH et al. beschreiben in ihrer Arbeit verschieden farbige Chinotropilidene⁴⁵, die aus Tropyliumphenolaten entstehen können, aber noch nicht isoliert werden konnten (Abbildung 20).



Wenn diese Überlegungen auf das Calix[4]aren übertragen werden, könnte der violette Feststoff ein chinoides System beinhalten. Ein während der Reaktion gebildetes Cycloheptatrienderivat des Calix[4]arens könnte oxidiert worden sein und durch die Bildung des chinoiden Systems eine weitere Reaktion des Calix[4]arenderivates mit Cycloheptatrien unterdrücken. Eine Unterbindung dieser unerwünschten Nebenreaktion sollte demnach durch inerte Reaktionsführung und Aufarbeitung erfolgen.

Unter inerten Bedingungen wird die Oxidation fast vollständig unterdrückt, was sich in einem nur leicht violetten Farbton nach Beendigung der Reaktion manifestiert. Nach einer säulenchromatographischen Reinigung konnte ein vollständig cycloheptatriensubstituiertes Calix[4]aren **5** in einer Ausbeute von bis zu 40 % isoliert werden. Während der säulenchromatographischen Aufarbeitung bildete sich wiederum der violette Feststoff, was die relativ leichte Oxidierbarkeit des Reaktionsproduktes zeigte. Eine säulenchromatographische Aufarbeitung über Kieselgel, das für seine katalytischen Eigenschaften bekannt ist, scheidet somit aus.

Unter Ausnutzung der Löslichkeitseigenschaften der Calixarene sollte daher eine Fällungsreaktion eine geeignete Methode darstellen.

Eine Anreicherung des gewünschten vollständig substituierten Reaktionsproduktes **5** erfolgte durch langsames Einfließen von Methanol in die Reaktionslösung. In reiner Form war das Produkt **5** als Feststoff auch an der Luft stabil.

Durch die geschilderten Optimierungsansätze konnte aus dem Calix[4]aren **3** das vollständige und einheitliche Reaktionsprodukt der Umsetzung mit Cycloheptatrien **5** mit Ausbeuten von 85 % erzielt werden.

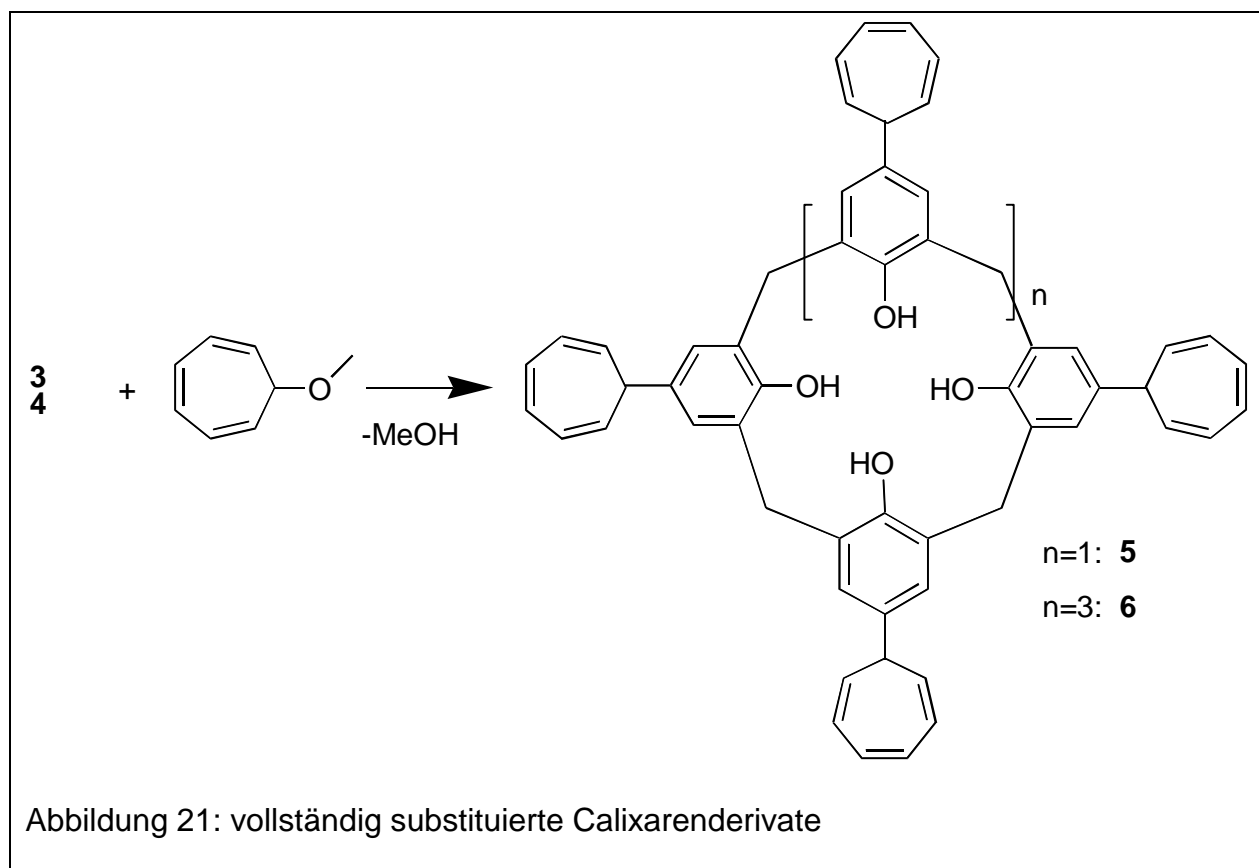
Eine Übertragung der optimierten Darstellungsmethode ist mit kleinen Veränderungen auch auf die Funktionalisierung vom Calix[6]aren **4** zur Darstellung von 5,11,17,23,29,35-Hexakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-37,38,39,40,41,42-hexahydroxy-calix[6]aren **6** möglich.

Zusammenfassung:

Eine einfache Übertragung der Chemie des Phenols auf das makrocyclische System Calixaren ist nicht möglich. Entscheidende Verbesserungen der Funktionalisierungsmethode gelangen durch:

- eine homogene Reaktionsführung und
- inerte Versuchsbedingungen.

Ausbeuten wurden von 12 % auf 85 % gesteigert. Durch diese neuen Reaktionsbedingungen steht nunmehr eine einfache Funktionalisierung von Calixarenen mit Cycloheptatrien am weiteren Rand zur Verfügung.



5.1 Löslichkeit substituierter Calixarene

Durch den Einbau von Cycloheptatrien könnten sich einige Eigenschaften der neuen Verbindungen im Vergleich zum Calixarengrundgerüst ändern. Der Durchmesser der neuen Calixarenderivate sollte durch ihre p-Substitution am weiteren Rand stark vergrößert werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, daß sich durch die Substitution mit Cycloheptatrieneinheiten die schlechten Lösungseigenschaften der Calixarene in organischen Lösungsmitteln verbessern. Lange Alkylgruppen in der p-Position vermögen beispielsweise, die Löslichkeit in Chloroform zu steigern. MUNCH erzielte mit p-Octylgruppen anstelle von p-tert-Butylgruppen eine verbesserte Löslichkeit in Chloroform⁴⁶.

Exemplarisch wurde das Lösungsverhalten am Calix[4]arenderivat **5** in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht und mit Literaturwerten⁴⁷ vom Calix[4]arenmolekül **1** mit p-tert-Butylgruppen verglichen. Zur qualitativen Bestimmung der Löslichkeit wurde das Calix[4]arenderivat **5** in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln bis zur Sättigung gelöst, filtriert und nach Zugabe eines Standards (meist Toluol) ¹H-NMR-spektroskopisch untersucht. Die Auswertung erfolgte durch Vergleich der Integrale einer charakteristischen Signallage vom Calix[4]arenderivat **5** mit einem charakteristischen Signal des Standards. Die Löslichkeiten sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Lösungsmittel	Calix[4]aren 5 [mol/l]	Calix[4]aren 1 ⁴⁷ [mol/l]
Chloroform	$1 \cdot 10^{-4}$	$4,34 \cdot 10^{-3}$
Toluol	$7 \cdot 10^{-5}$	-
Benzol	$4 \cdot 10^{-5}$	-
Dimethylsulfoxid	$4 \cdot 10^{-5}$	-
Aceton	$6 \cdot 10^{-6}$	-
Acetonitril	$2 \cdot 10^{-6}$	$4,73 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 2: Vergleich der Löslichkeit von Calix[4]aren **1** und **5**

Trotz der Vergrößerung des Calix[4]arenkelches und somit einer Vergrößerung des lipophilen Molekülbereiches kommt es zu keiner Verbesserung der Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln. Vielmehr ist eine Verschlechterung der Löslichkeit sowohl für das Calix[4]arenderivat **5** als auch für das Calix[6]arenderivat **6** festzustellen.

5.2 Konformationen

Calixarene, die am engeren Rand nicht funktionalisiert sind, liegen gewöhnlich in Konformationen vor, in denen sich eine maximale Anzahl von Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Die Substitution mit Cycloheptatrien sollte daher keinen Einfluß auf die Konformation der Calixarenderivate **5** und **6** ausüben.

Für beide Komponenten stimmen Anzahl und Lage der verbrückenden Methylenprotonen im ^1H -NMR-Spektrum mit denen der entalkylierten Ausgangsverbindungen gut überein.

Calix[4]arenderivat **5** zeigt im ^1H -NMR-Spektrum zwei breite Signale bei 3,2 und 4,2 ppm für die verbrückenden Methylenprotonen. Zusätzlich wird im ^{13}C -NMR-Spektrum ein Signal bei 32 ppm beobachtet, was für eine syn-Orientierung benachbarter aromatischer Einheiten spricht³⁶. Das Calixarenderivat **5** liegt also in der energetisch günstigen „cone“-Konformation vor, in der sich ein Ring von Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann.

Für Calix[6]arenderivat **6** beobachtet man im ^1H -NMR-Spektrum nur ein verbreitetes Signal bei 3,8 ppm für die verbrückenden Methylenprotonen. Aufgrund der wesentlich größeren Ringgröße kommt es innerhalb der NMR-Zeitskala zu einem Austausch der axialen und äquatorialen Stellung der verbrückenden Methylenprotonen. Dadurch sind sie nicht mehr unterscheidbar, und es resultiert nur noch ein gemitteltes Signal. Im ^{13}C -NMR-Spektrum ist ferner ein Signal bei 32 ppm zu beobachten³⁵. Diese Ergebnisse deuten ebenfalls auf eine „coneförmige“, aber gegenüber **5** wesentlich flexiblere Konformation hin.

Somit ist ein Einfluß auf die Konformation der Calixarenderivate **5** und **6** in Lösung durch den Einbau von Cycloheptatrien nicht festzustellen.

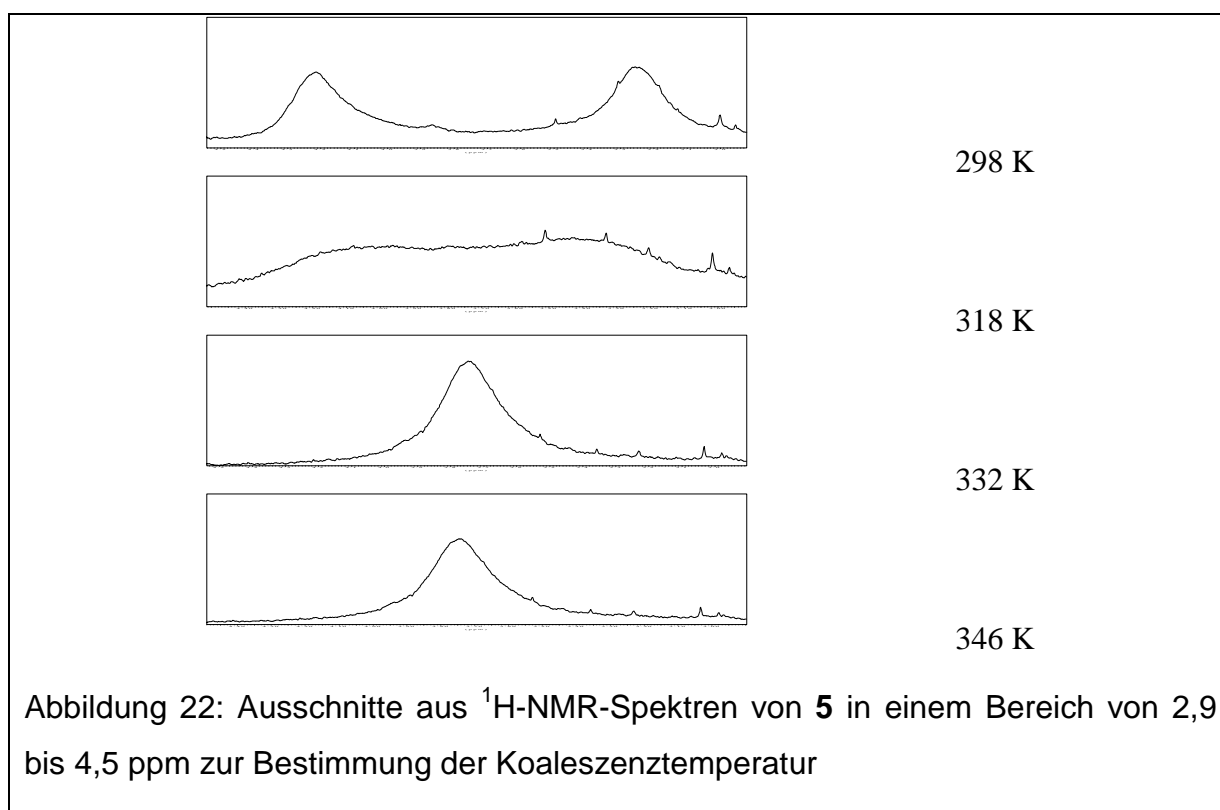
Cycloheptatrien ist ein relativ raumfüllender Substituent. Auch wenn kein Einfluß auf die stabile Konformation in Lösung zu beobachten war, könnte der Substituent einen Einfluß auf die Flexibilität des Moleküls ausüben. Mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie lassen sich intramolekulare Bewegungen verfolgen, die eine Aktivierungsenergie zwischen 5-25 kcal/mol (21-105 kJ/mol) besitzen⁴⁸. Moleküle, die in mehreren Konformationen vorkommen, ergeben ein Durchschnittsspektrum, wenn die Konformationsumwandlung schnell bezüglich der NMR-Zeitskala ist. Werden die Prozesse durch tiefe Temperaturen verlangsamt, so werden die

Spektren der einzelnen Konformationen beobachtet. Bei einer geringen Austauschgeschwindigkeit sind getrennte Signale für die verschiedenen Positionen eines Protons zu beobachten, während bei hoher Austauschgeschwindigkeit nur eine einzige Linie zu erkennen ist. Zwischen den Bereichen des schnellen und langsamen Austausches treten breite Resonanzen auf. An dem Punkt, an dem ein Verschmelzen der Signale zu beobachten ist, kann die Koaleszenztemperatur abgelesen werden. Mit Hilfe der Eyring-Gleichung läßt sich die Energiebarriere der Konformationsumwandlung bei der Koaleszenztemperatur T_C (in K) folgendermaßen abschätzen⁴⁹:

$$\Delta G^\ddagger = RT_C(22,96 + \ln T_C/\Delta\nu) \text{ [kJ/mol]}$$

Zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens wurden Tieftemperaturmessungen an dem Calix[6]arenderivat **6** und Hochtemperaturmessungen an dem Calix[4]arenderivat **5** durchgeführt.

Dynamisches Verhalten wurde für **5** nachgewiesen. In dem Lösungsmittel Toluol wurden Messungen im Abstand von 15 °C in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 100 °C durchgeführt. Ausschnitte aus den resultierenden Spektren sind in Abbildung 22 zu sehen.

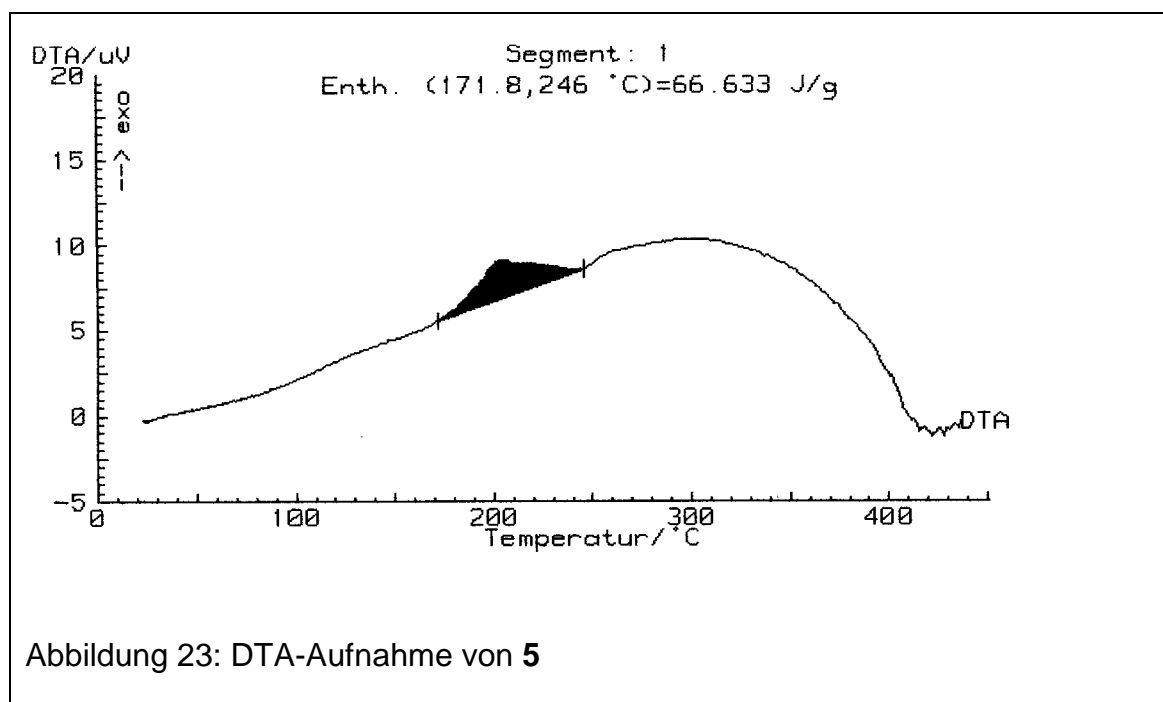


In Abbildung 22 kann man gut das Zusammenlaufen der beiden Signale der verbrückenden Methylenprotonen erkennen. Die Signallagen der axialen und äquatorialen Positionen des verbrückenden Methylenprotons können auf der NMR-Zeitskala nicht mehr unterschieden werden. Es resultiert mit höheren Temperaturen nur noch ein gemitteltes Signal. Mit einer Koaleszenztemperatur von $T_C = 323\text{ K}$ ergibt sich für das Calix[4]arenmolekül **5** ein Wert für die freie Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger = 14,7\text{ kcal/mol}$. Um einen möglichen Einfluß von Cycloheptatrien auf die Flexibilität zu untersuchen, wurde mit dem Calix[4]arenmolekül **1**, das tert-Butylgruppen in der p-Position trägt, ebenfalls eine dynamische ^1H -NMR-Spektroskopie in Toluol durchgeführt. Auch in diesem System wird bei höheren Temperaturen ein Zusammenlaufen der Signallagen der verbrückenden Methylenprotonen beobachtet. Die Koaleszenztemperatur liegt bei $T_C = 325\text{ K}$. Für die Ringinversion wird eine freie Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger = 14,8\text{ kcal/mol}$ benötigt.

Ein Vergleich der Ergebnisse macht deutlich, daß der Austausch der p-tert-Butylgruppen durch Cycloheptatrieneinheiten keinen Einfluß auf die freie Aktivierungsenergie der Ringinversion ausübt. Bei der Ringinversion muß es zu einem Bruch der starken Wasserstoffbrückenbindungen kommen, die die „cone“-Konformation stabilisieren. Beide Calixarenderivate benötigen hierfür die gleiche Energie. Aus

sterischen Gründen können die Alkylreste am weiteren Rand jedoch nicht durch den engeren Rand hindurchschwingen. Die Ringinversion erfolgt daher nur durch ein Durchschwingen der Hydroxygruppen. Die Beweglichkeit der Arenbausteine ist also schon deutlich eingeschränkt.

Neben einer dynamischen NMR-Messung erfolgte eine Differenzthermoanalyse zur Bestimmung der Isomerisationsenergie der Cycloheptatrieneinheiten im Calixarenmolekül **5**. In einem Temperaturbereich von 171,8 °C bis 246 °C konnte eine exotherme Isomerisierungsenergie von 12,5 kcal/mol festgestellt werden (Abbildung 23).

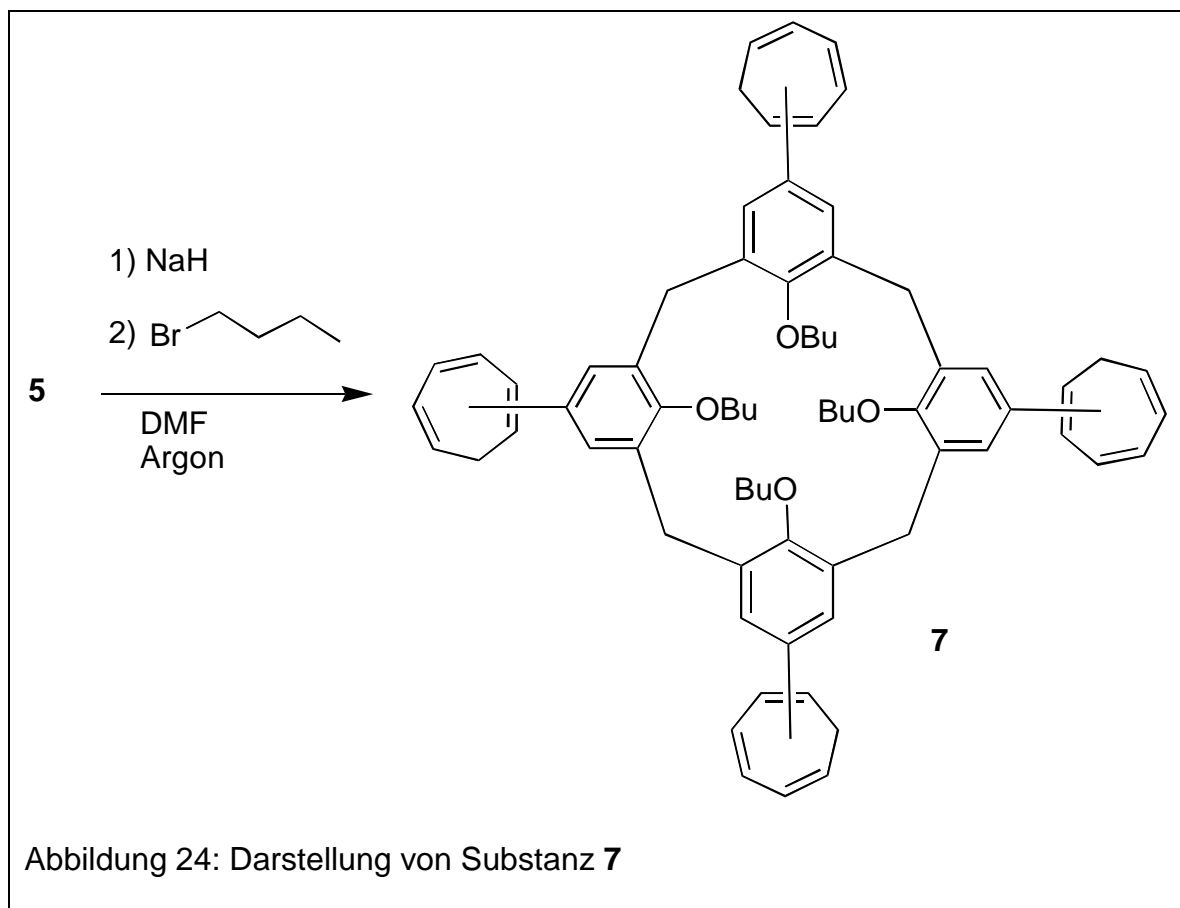


5.3 Reaktionen am engeren Rand

Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, daß durch den Einbau von Cycloheptatrien in die p-Position zur Darstellung der Calixarendervate **5** und **6** kein Einfluß auf die Löslichkeit und die Beweglichkeit der Calixarene ausgeübt werden konnte.

Eine Möglichkeit, die Eigenschaften der Calixarene derart zu verändern, daß sowohl die Löslichkeit erhöht als auch die Flexibilität des Moleküls herabgesetzt wird, sollte eine Veretherung am engeren Rand darstellen. Eine Rigidifizierung des Calix[4]aren durch Veretherung am engeren Rand mit Alkylgruppen größer als Ethyl ist in der Literatur beschrieben²⁸, wodurch eine Interkonversion in die verschiedenen Konformationen unterdrückt wird.

Als Zielmolekül sollte ein Tetraetherderivat des Calix[4]arens **5** dargestellt werden. Natriumhydrid eignet sich sehr gut als Base, da das Natriumkation durch Komplexierung entscheidend die Bildung einer „cone“-Konformation stabilisiert. Ferner sollte durch den Einsatz der starken Base die Veretherung vollständig sein. Die Umsetzung in Dimethylformamid mit Brombutan als Reaktionspartner zu 25,26,27,28-Tetrabutoxy-5,11,17,23-tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)calix[4]aren **7** erfolgte in guten Ausbeuten (Abbildung 24).



Die physikalischen Eigenschaften von **7** haben sich durch die Veretherung drastisch verändert. Die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln hat sich stark verbessert. Eine Rigidifizierung kann durch die Veretherung ebenfalls ermöglicht werden. Die verbrückenden Methylenprotonen weisen im ^{13}C -NMR ein Signal bei 31,9 ppm auf, was für eine „cone“-Konformation spricht. Nachteilig erweist sich die zur Darstellung erforderliche Temperatur von 70 °C. Unter den Reaktionsbedingungen erfolgt stets eine nicht kontrollierbare Isomerisierung des Cycloheptatriensubstituenten.

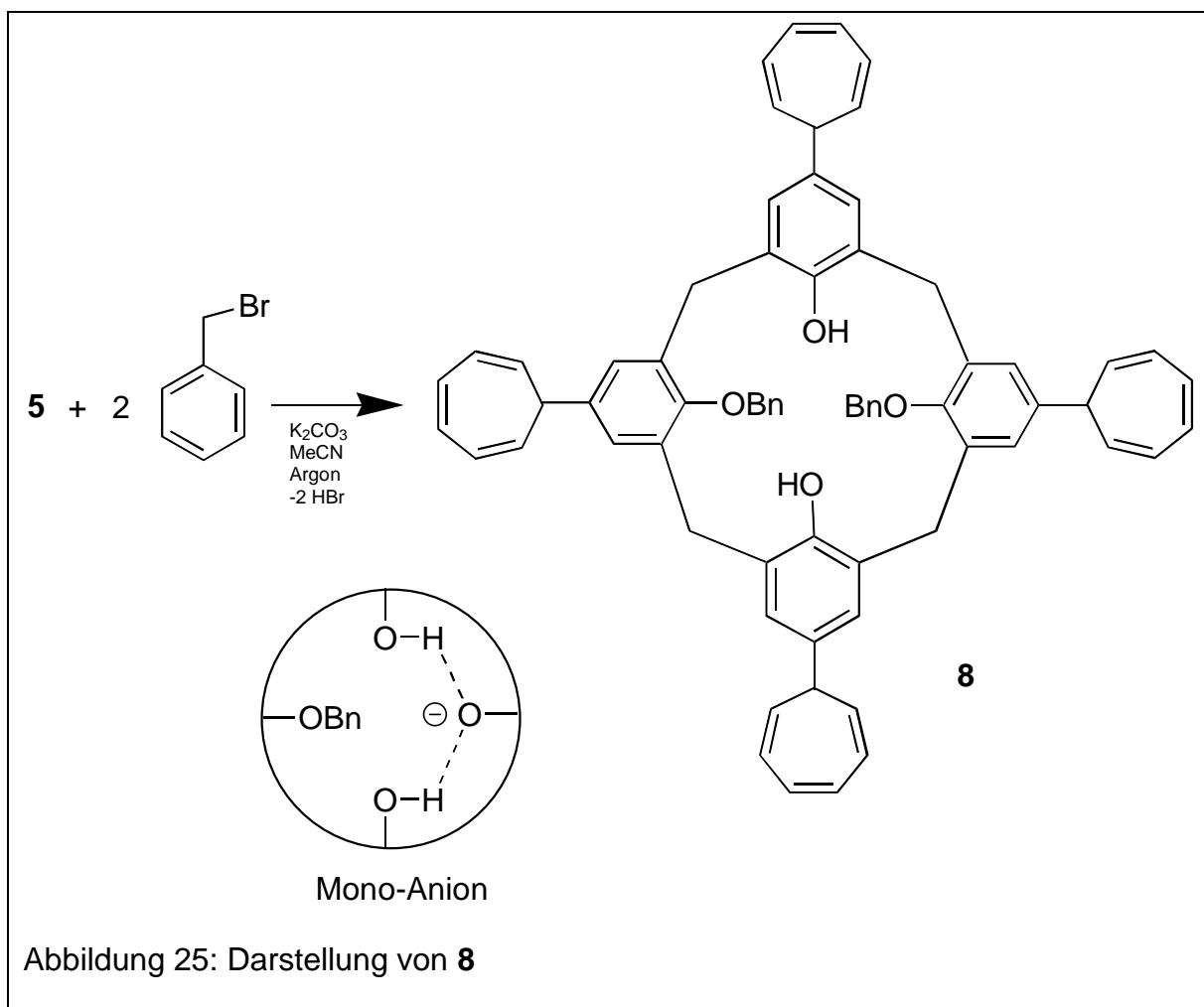
Zur Darstellung eines einheitlichen Produktes kann die Reihenfolge des Einbaus der Substituenten nicht verändert werden, weil nach Darstellung des Tetrabutyl-

ethers der Calix[4]arenkomponente **3** der Aromat nicht mehr genügend aktiviert ist, um die gewünschte Substitutionsreaktion mit Cycloheptatrien einzugehen.

Die positiven Eigenschaften veretherter Calixarenderivate bezüglich Löslichkeit und Rigidität sollten nun in ein neues Zielmolekül einfließen. Für die Darstellung sind milde Reaktionsbedingungen erstrebenswert, damit ein einheitliches Calix[4]arenmolekül generiert werden kann. Daher wurde die Alkylierung mit Benzylgruppen untersucht.

Zur erfolgreichen Umsetzung dieses Ziels wurden unter Verwendung von zwei Äquivalenten Kaliumcarbonat als schwache Base das Calix[4]arenderivat **5** mit dem Reaktionspartner Benzylbromid eingesetzt. Das gewünschte Produkt 25,27-Dibenzyl-26,28-dihydroxy-5,11,17,23-tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)calix[4]aren **8** erhält man isomerenrein, wenn in hoher Verdünnung gearbeitet wird.

Durch die zugegebene schwache Base Kaliumcarbonat wird nach Bildung eines Monoethers bevorzugt das gegenüberliegende Proton am Calix[4]aren entfernt, da dieses Monoanion durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden kann und somit energetisch günstig ist⁵⁰. Durch die Wahl der Base erfolgt eine selektive Bildung des 1,3-Dibenzylethers (Abbildung 25).



A priori können die benzylichen Gruppen in gleiche oder unterschiedliche Richtung weisen, d.h. es könnte somit zur Ausbildung eines syn- und anti-Produktes kommen. Eine Aussage kann über die Lage der verbrückenden Methylenprotonen erfolgen. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen erfolgt ausschließlich die Bildung des syn-Produktes.

Neben der geforderten guten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln zeichnet sich die Verbindung **8** durch eine drastische Schmelzpunktniedrigung auf 111 – 113°C aus. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für die verbrückenden Methylenprotonen bei 31,6 ppm ein Signal das typisch für die „cone“-Konformation ist. In dieser Konformation können ebenfalls wieder stabile Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet werden, die diese Konformation stabilisieren.

5.4 Transformation der Cycloheptatrieneinheiten zu Tropyliumeinheiten

Durch eine Transformation von Cycloheptatrien zum Tropyliumion in den jeweiligen Calixarenderivaten sollten sich deren Eigenschaften stark ändern. Aus dem neutralen, potentiellen Donatormolekül Cycloheptatrien wird nach erfolgter Oxidation ein geladenes, potentielles Akzeptormolekül. Ferner stellt die Transformation im Hinblick auf eine weitere Funktionalisierung der Moleküle eine geeignete Möglichkeit dar, weitere Gruppen über das jeweilige Tropyliumderivat einzufügen, wodurch die kelchartige Struktur erweitert werden kann.

Die DAUBEN-Reaktion^{44,51,52} ist eine gängige Reaktion, um aus einer monomeren Cycloheptatrieneinheit ein Tropyliumsystem zu generieren. Dabei erfolgt ein Hydridtransfer von einem Cycloheptatrien oder einem substituierten Cycloheptatrien zu einem Triphenylcarbeniumion. Sehr gute Ergebnisse werden mit Triphenylcarbeniumsalzen erzielt, die Gegenionen mit einer geringen Nucleophilie besitzen. Polare Lösungsmittel wie Acetonitril oder Methylenchlorid, die eine Dissoziation des Triphenylcarbeniumsalzes begünstigen, eignen sich besonders gut. Die Reaktion kann quantitativ verlaufen. Sterisch anspruchsvolle Substituenten in der 7-Position des Cycloheptatrien können die Reaktionsgeschwindigkeit aber ungünstig beeinflussen⁵³.

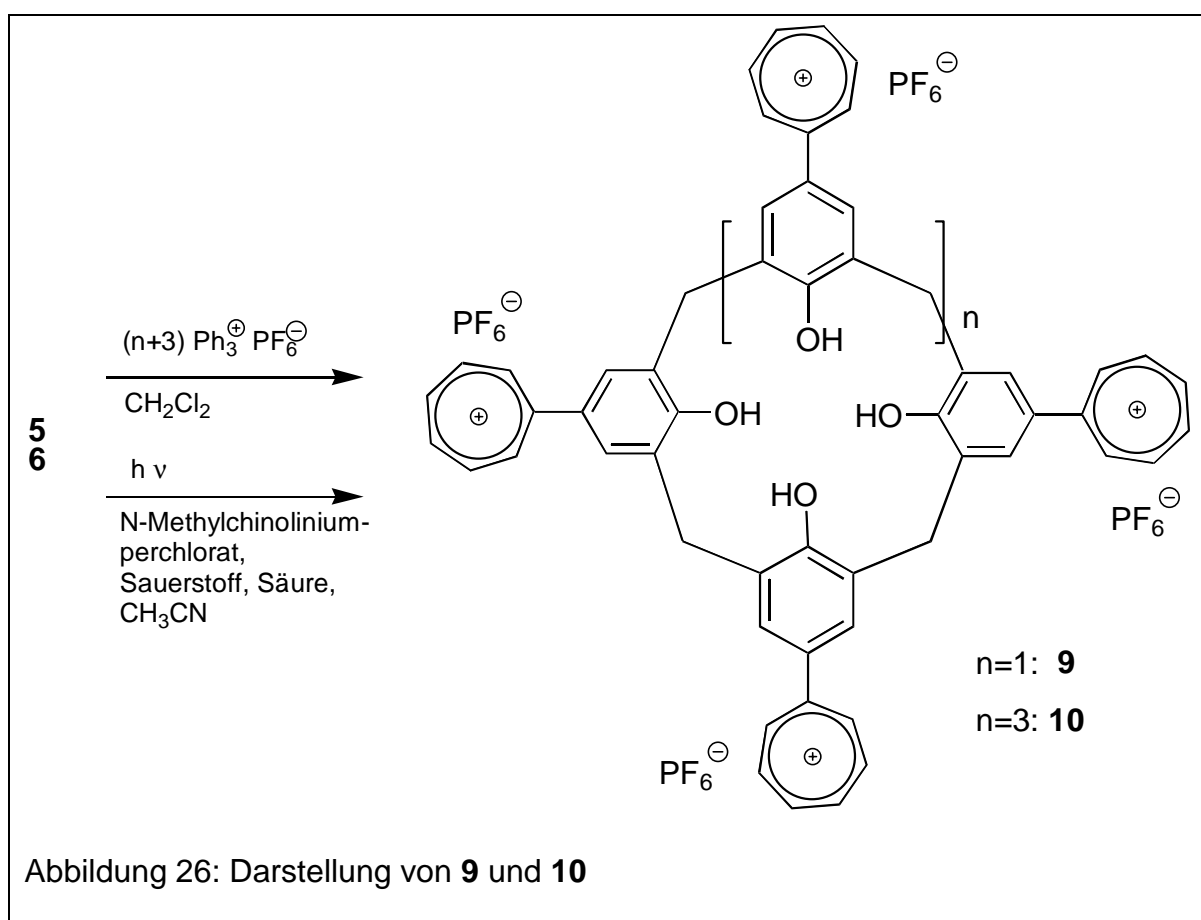
Eine einfache Übertragung der DAUBEN-Reaktion auf cycloheptatriensubstituierte Calixarenderivate war nicht erfolgreich. Die Schwierigkeit liegt in der vollständigen Oxidation aller Cycloheptatrieneinheiten. Die Oxidation mit Triphenylcarbeniumsalzen mit den wenig nucleophilen Gegenionen Perchlorat und Tetrafluoroborat ergibt sowohl in den Lösungsmitteln Acetonitril als auch in Methylenchlorid nur in geringen Ausbeuten vollständig oxidierte Produkte.

Da die Oxidation der Cycloheptatriensubstituenten stufenweise erfolgen wird, liegen zwischenzeitlich Mono-, Di-, und Triationen vor. Diese Zwischenstufen haben offensichtlich die schon für das Tetrakation indizierte schlechte Löslichkeit, so daß schon teilweise oxidierte Derivate ausfallen und für eine homogenchemische Oxidation nicht mehr zur Verfügung stehen.

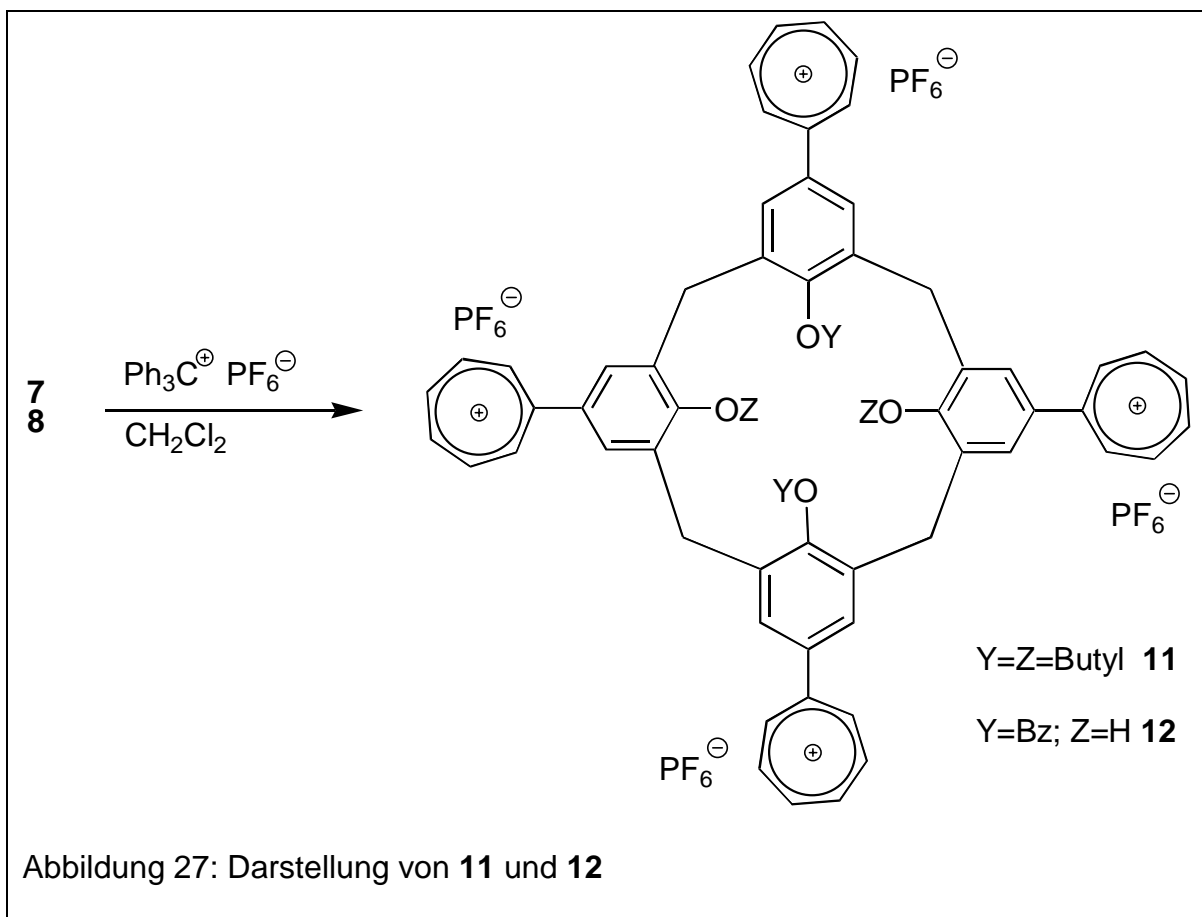
Aus der Literatur sind viele Beispiele bekannt, in denen eine Löslichkeitssteigerung von Salzen durch das Gegenion Hexafluorophosphat erreicht wird. Um diesen Aspekt ausnutzen zu können, wurde die DAUBEN-Reaktion mit dem Triphenylcarbeniumhexafluorophosphat in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die

besten Ergebnisse werden für die Oxidation der Cycloheptatrienderivate in die entsprechenden Tropyliumderivate im Lösungsmittel Methylenchlorid erzielt. Unter diesen Reaktionsbedingungen erfolgt die Oxidation sowohl für die nur am weiteren Rand funktionalisierten Calixarene (Abbildung 26) als auch für die zusätzlich am engeren Rand funktionalisierten Calix[4]arenderivate (Abbildung 27).

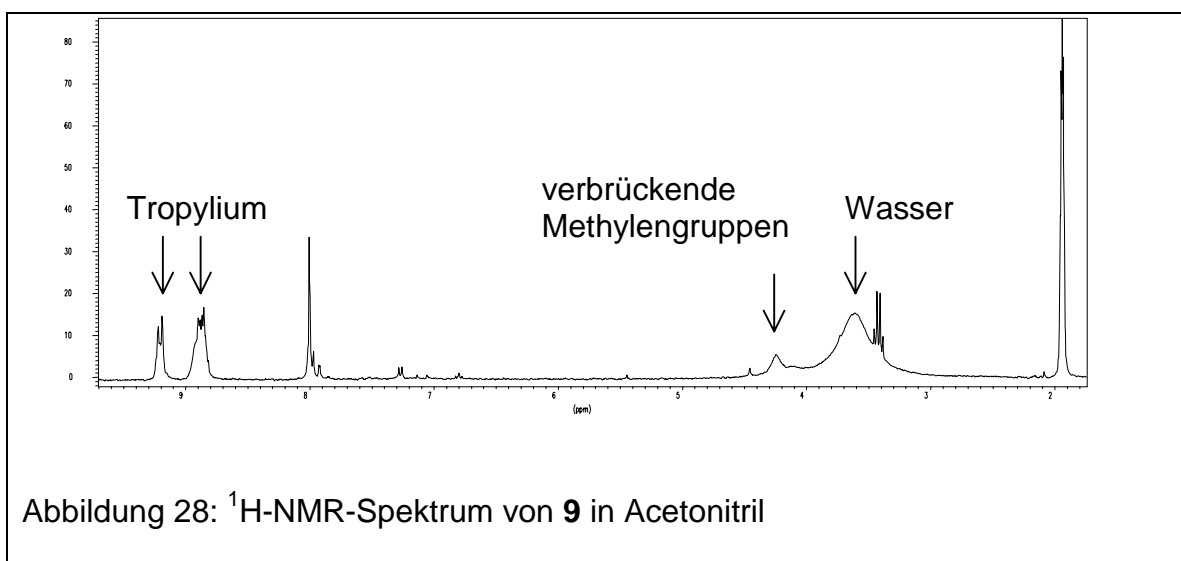
Die Oxidation kann ebenfalls photochemisch durchgeführt werden. Die Bestrahlung erfolgt bei 311 nm mit N-Methylchinoliniumperchlorat unter Zusatz von Säure und in Gegenwart von Sauerstoff entsprechend einer Vorschrift nach JACOBI et al.¹².



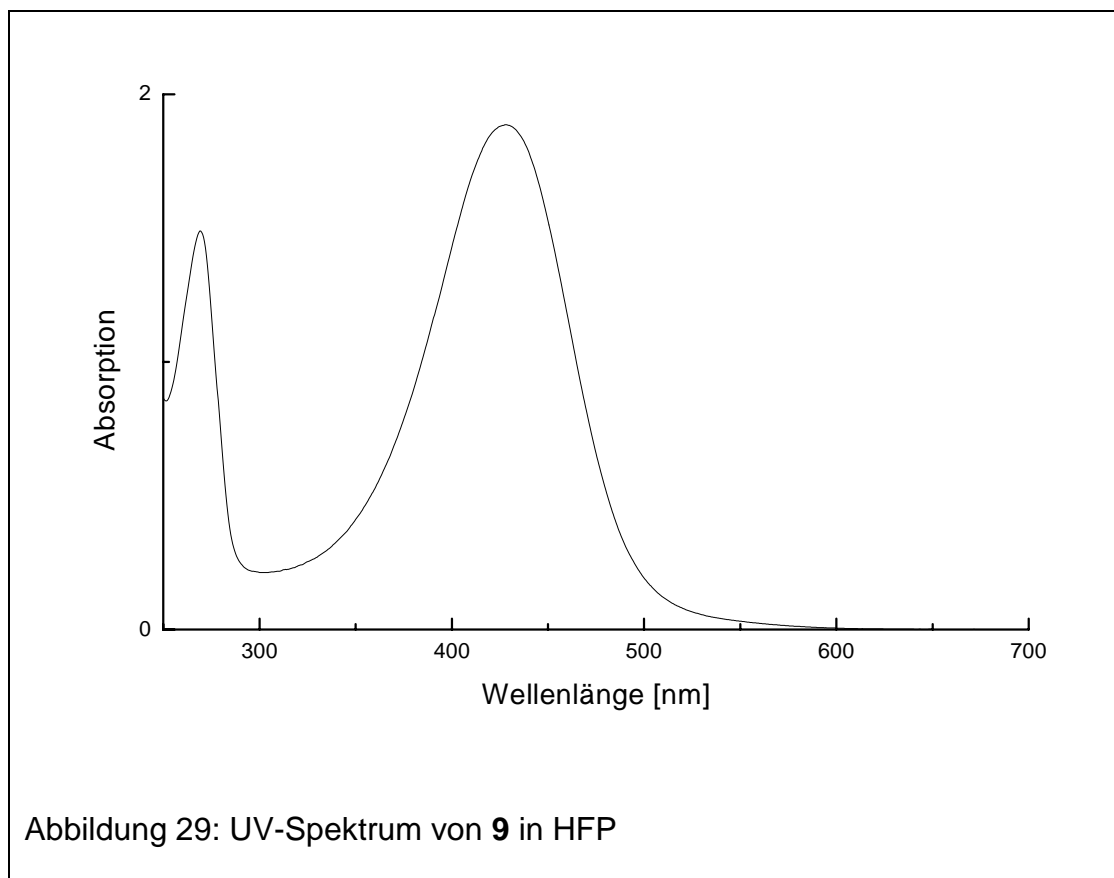
Alle oxidierten Calixarenderivate zeichnen sich durch eine sehr schlechte Löslichkeit aus. Analytische Messungen können somit nur mit sehr verdünnten Lösungen durchgeführt werden. Eine Charakterisierung des Produktes konnte daher nur in sehr eingeschränktem Maße erfolgen.



In den ^1H -NMR-Spektren kann nach der Oxidation im Vergleich zum korrespondierenden Cycloheptatriensystem eine deutliche Tieffeldverschiebung der Protonensignale am Siebenring beobachtet werden (Abbildung 28).



Basierend auf der Aromatisierung der Tropyliumeinheiten sind in UV-VIS-Spektren bathochrome Verschiebungen zu erkennen, die durch intramolekulare Charge-Transfer-Übergänge verursacht werden (Abbildung 29).



Die Tropyliumderivate der Calixarene besitzen auf einem relativ engen Raum eine große Anzahl von Ladungen. Abstoßende Effekte könnten die relativ starken ringförmigen Wasserstoffbrückenbindungen, die eine „cone“-Konformation begünstigen, kompensieren und so zu einem konformativ beweglicheren Molekül führen. In Folge dessen resultiert für die Ringinversion eine erniedrigte freie Aktivierungsenergie. Falls die abstoßenden Kräfte dominieren, ist auch die Einnahme einer „1,3-alternate“-Konformation denkbar, da in dieser Konformation die jeweiligen Ladungszentren einen maximalen Abstand voneinander einnehmen können. Die Transformation von **5** in das Tropyliumderivat **9** erzeugt im ^1H -NMR-Spektrum in Acetonitril für die verbrückenden Methylenprotonen nur noch ein breites Signal. Wegen der schlechten Löslichkeit der Verbindung konnte eine Konformationsanalyse mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie nicht erfolgen. Eine dynamische ^1H -NMR-Spektroskopie in Acetonitril kann über die vorliegende Konformation Klarheit verschaffen.

Das Calix[4]arenderivat **9** wurde dazu in Acetonitril in einem Temperaturbereich von 20 °C bis – 70 °C in 10 °C Intervallen untersucht. Eine Aufspaltung des Signals für die verbrückenden Methylenprotonen in zwei Signale erfolgt bei einer Koaleszenztemperatur von 283 °K, woraus sich eine freie Aktivierungsenergie von $\Delta G^\ddagger = 13,2$ kcal/mol errechnen läßt.

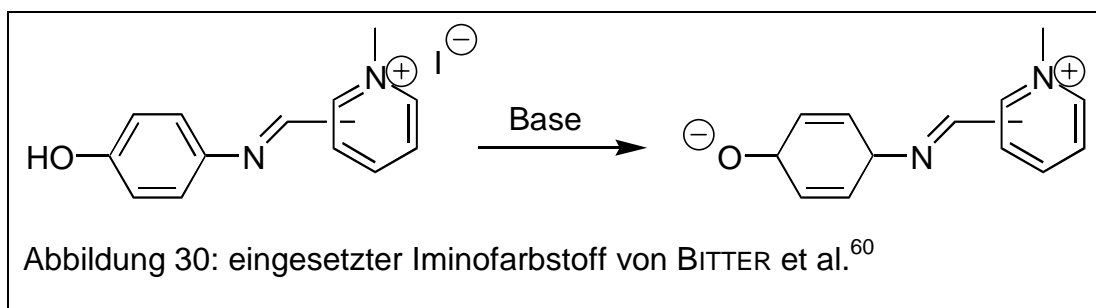
Die Tatsache, daß es überhaupt zu einer Aufspaltung der Signale kommt, schließt die „1,3-alternate“-Konformation als Vorzugskonformation aus, da hier zwischen den axialen und äquatorialen Positionen nicht mehr unterschieden werden kann.

Das gegenüber dem cycloheptatriensubstituierten Calixarenderivat **5** um ca. 1,5 kcal/mol erleichterte Durchschwingen der Hydroxygruppen durch den engeren Ring ist vermutlich auf die unterschiedliche Lösungsmittelpolarität zurückzuführen. Je polarer das Lösungsmittel, desto schwächer sind die ringförmigen Wasserstoffbrückenbindungen, und eine Ringinversion kann bereits bei tieferen Temperaturen erfolgen⁵⁴. Daher ist eine Erniedrigung der freien Aktivierungsenergie durch das wesentlich polarere Lösungsmittel Acetonitril im Vergleich zu Chloroform zu erwarten. GUTSCHE et al.⁵⁵ haben das Calix[4]arenderivat **3**, das in der p-Position Wasserstoff enthält, mittels dynamischer ¹H-NMR-Spektroskopie in Acetonitril untersucht. Für dieses System ergibt sich eine freie Aktivierungsenergie für die Ringinversion von $\Delta G^\ddagger = 13,3$ kcal/mol, was dem Wert für die Komponente **9** entspricht. Dieses Ergebnis zeigt, daß auch das Tropyliumsystem in der p-Position keinen Einfluß auf die Höhe der Barriere für die Ringinversion ausübt. Auch hier dominieren Wasserstoffbrückenbindungen die Konformation der Calixarene.

5.5 Chromogene Calixarene

Ein Ziel der Sensortechnik ist die direkte Umwandlung einer Komplexierung in ein optisches Signal. Eine farbliche Veränderung des Systems während der Komplexierung ist gleichzusetzen mit einer Übertragung eines chemischen Signals in ein physikalisches. Mit diesen Systemen können Optroden (optische Sensoren) dargestellt werden, die beispielsweise wichtige physiologische Moleküle detektieren können.

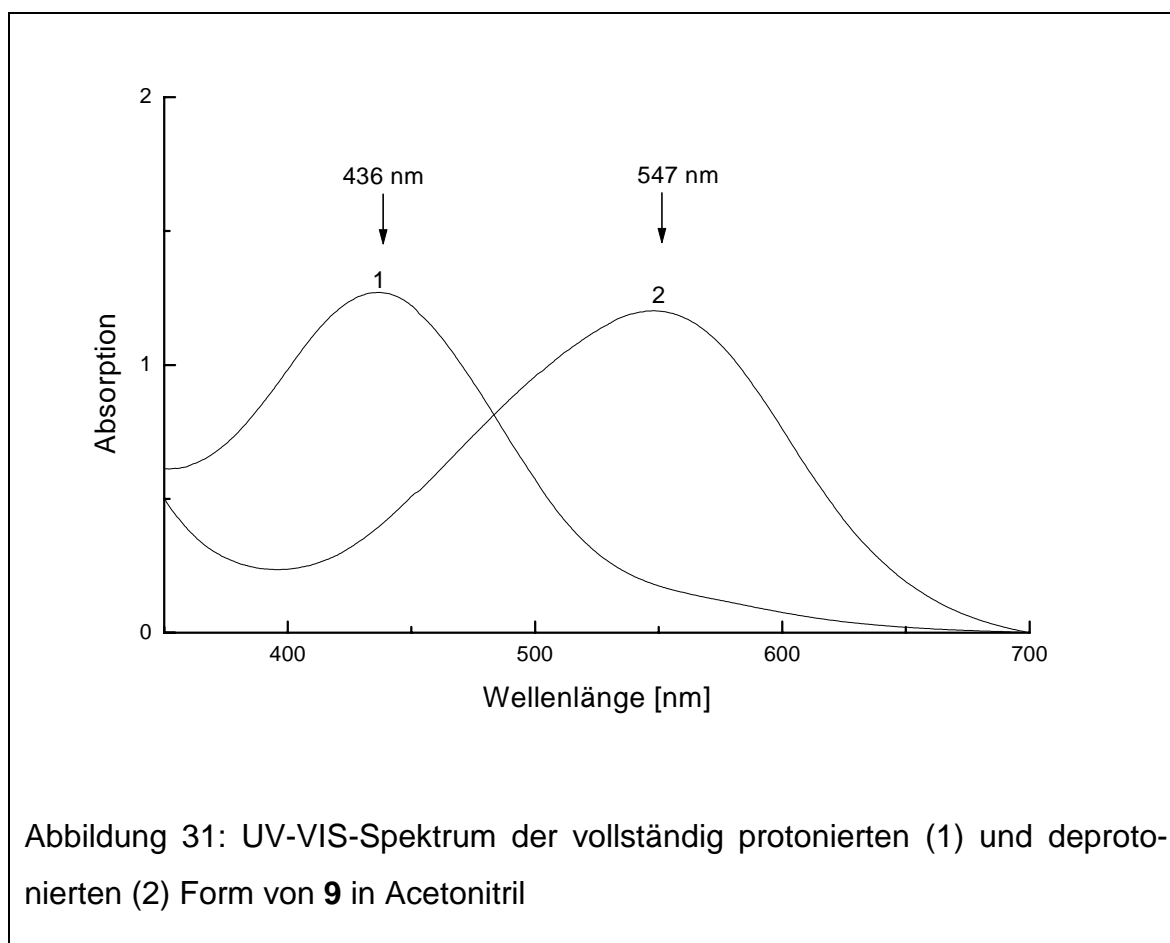
In den vergangenen Jahren wurden Calix[4]arenderivate synthetisiert, die in Gegenwart von Metallionen ihr UV-VIS-Spektrum ändern⁵⁶. Eingesetzt wurden beispielsweise indophenol-⁵⁷, azophenol-⁵⁸ oder nitrophenolsubstituierte⁵⁹ Calix[4]arene, die eine selektive Komplexierung mit Metallionen durch eine bathochrome Verschiebung anzeigen. BITTER et al.⁶⁰ etablierte in einem Calix[4]aren einen Iminofarbstoff, der nach Deprotonierung der phenolischen Hydroxygruppe ein Betain mit konjugierten Doppelbindungen bildet (Abbildung 30). Als mesomere Grenzstruktur entsteht ein chinoides System. Voraussetzung für die Dissoziation und Komplexierung von Metallkationen ist für dieses System allerdings der Zusatz einer schwachen Base.



Bereits in der Darstellung von **5** ist ein violett gefärbtes Nebenprodukt aufgefallen, das möglicherweise als chinoides System die Darstellung stört. Das tropyliumderivatisierte Calix[4]arenderivat **9** stellt ein ähnliches System dar und kann als chromogene Einheit dienen. Ähnlich wie im Iminofarbstoff (Abbildung 30) kann auch im Calix[4]arenderivat **9** die Bildung eines Betains durch Deprotonierung erreicht werden.

Die Lage des Säure-Base-Gleichgewichts kann sehr bequem über die UV-VIS-Spektroskopie ermittelt werden, weil die Differenzen der Absorptionsmaxima von protonierter und deprotonierter Form je nach Lösungsmittel in einem Bereich um 100 nm liegt.

In Abbildung 31 ist die starke pH-Wert-Abhängigkeit für die Lage des Gleichgewichtes dargestellt. In Acetonitril wurde zur drastischen Änderung des pH-Wertes festes Natriumhydroxid gegeben (2) und anschließend mit Salzsäure die Lösung wieder stark angesäuert (1). Durch den jeweiligen pH-Bereich kann die Lage des Gleichgewichtes von außen gesteuert werden. Nach Zusatz der starken Base Natriumhydroxid erfolgt eine vollständige bathochrome Verschiebung mit einem Maximum der Absorption bei 547 nm. Ansäuern mit Salzsäure hat eine hypsochrome Verschiebung um 111 nm auf 436 nm für das Absorptionsmaximum zur Folge.



Das Säure-Base-Gleichgewicht ist in Abbildung 32 dargestellt. Nach Deprotonierung der phenolischen Hydroxygruppe erfolgt die Ausbildung eines Betains, das sich als mesomere Grenzstruktur in ein chinoides System umwandeln kann und eine bathochrome Verschiebung zur Folge hat.

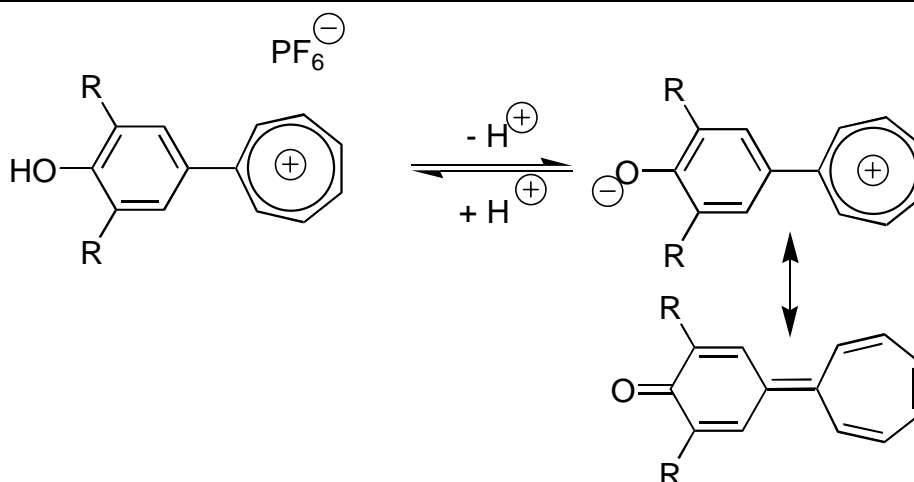


Abbildung 32: Gleichgewicht zur Darstellung des chinoiden Systems

In den tropyliumsubstituierten Calixarenen überlagern sich zwei Effekte, die sich auf die Säurestärke der phenolischen Hydroxygruppen auswirken:

- Die Tropyliumeinheit stellt einen Elektronen-Akzeptor dar.
- Das Calixarengrundgerüst bildet starke ringförmige Wasserstoffbrückenbindungen aus.

Beide Effekte verstärken sich, so daß eine Aciditätserhöhung zu erwarten ist.

Im Vergleich zum pK_{a1} -Wert entsprechender Phenole liegt der pK_{a1} -Wert im Calix[4]arenmolekül wesentlich niedriger, da das Monoanion sehr gut durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert wird. Die pK_a -Werte der anderen Hydroxylgruppen liegen daher wiederum höher⁵⁶ als die der entsprechenden Phenole. Insgesamt sollte damit eine Dissoziation erleichtert werden.

Andererseits stellen Carbeniumionen selbst Kationen-Säuren dar. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem substituierten Phenyltropylium-Ion und der dazu konjugierten Pseudobase ein (Abbildung 33).

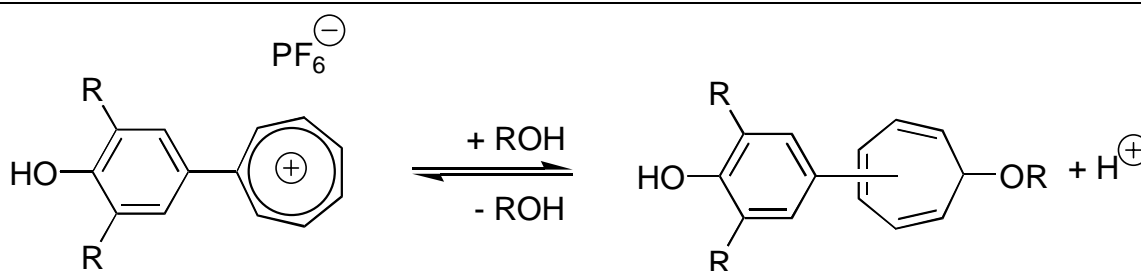
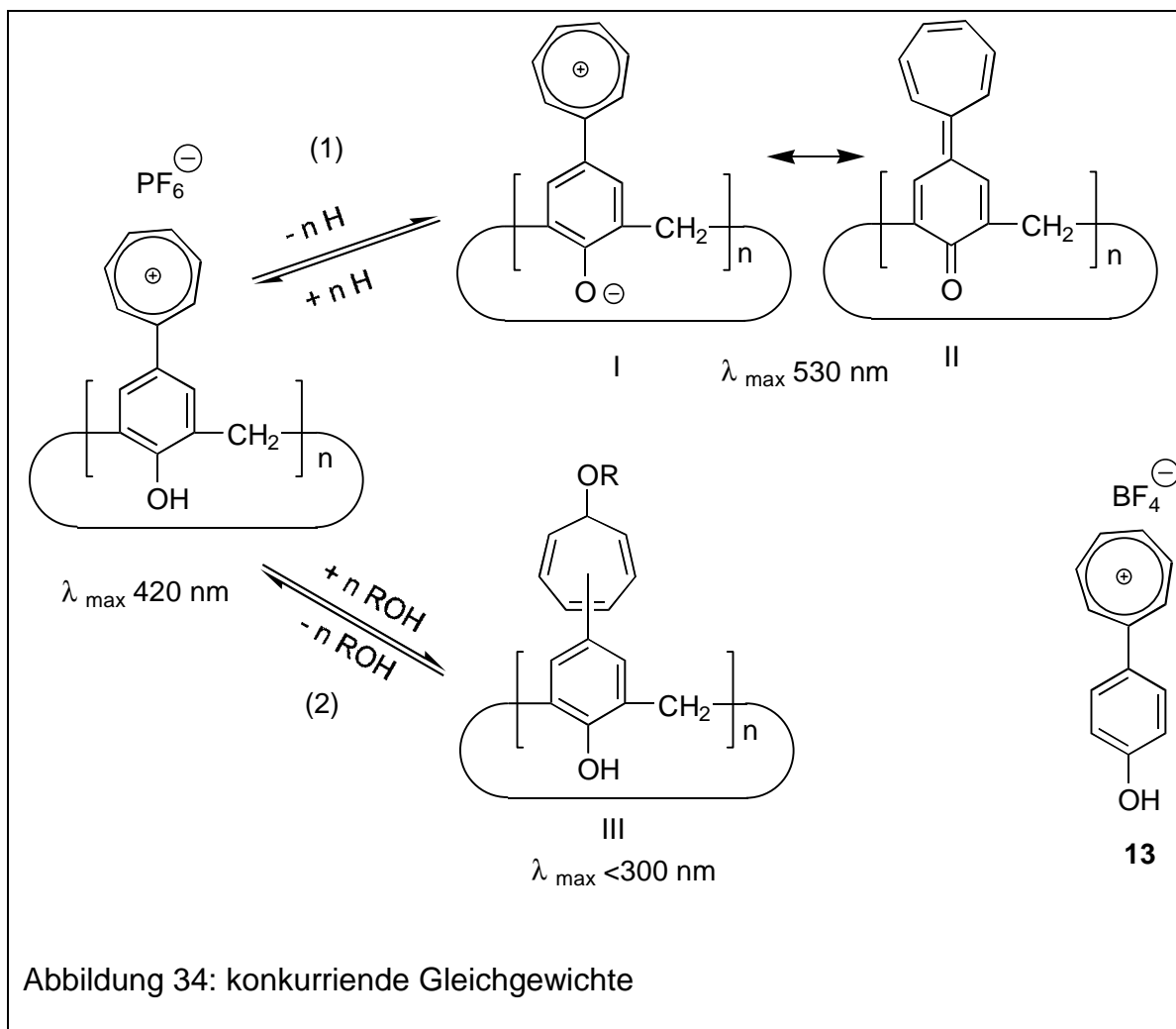


Abbildung 33: Pseudo Säure-Base-Gleichgewicht von Carbeniumionen

Die konkurrierenden Gleichgewichte für die Tropyliumderivate der Calixarene sind in Abbildung 34 gegenübergestellt.



Die Lage der Gleichgewichte lässt sich durch die UV-VIS-Spektren abschätzen.

5.5.1 Lösungsmiteleinflüsse

Die Untersuchung von Absorptionseigenschaften der Tropyliumcalixarene in verschiedenen Lösungsmitteln wird durch deren geringe Löslichkeit erschwert. Besonders in unpolaren Solventien wird durch direktes Auflösen keine hinreichend hohe Konzentration erzielt, die für die UV-VIS-spektroskopische Aufnahmen notwendig ist ($c=10^{-6}$ mol/l). Wird jedoch zuerst eine gesättigte Lösung in Acetonitril hergestellt, kann diese mit beliebigen unpolaren Lösungsmitteln verdünnt werden, so daß sogar das Absorptionsspektrum in Toluol vermessen werden kann. Dieser

Effekt ist mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine Komplexierung der Aryltropylium-calixarene mit Acetonitril zurückzuführen.

Trotz der Anwesenheit des polaren Lösungsmittels zeigen die Spektren in unpolaren Lösungsmitteln, daß die Solvatochromie auf das Überschußlösungsmittel zurückzuführen ist (Abbildung 35). Die Bildung einer zweiten bathochrom verschobenen Bande ist stark unterdrückt.

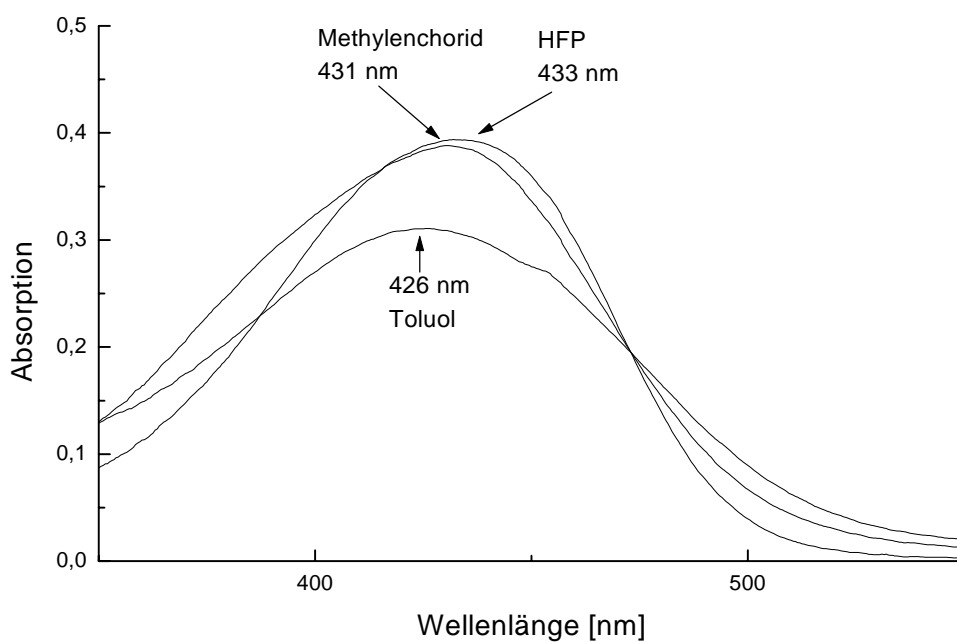
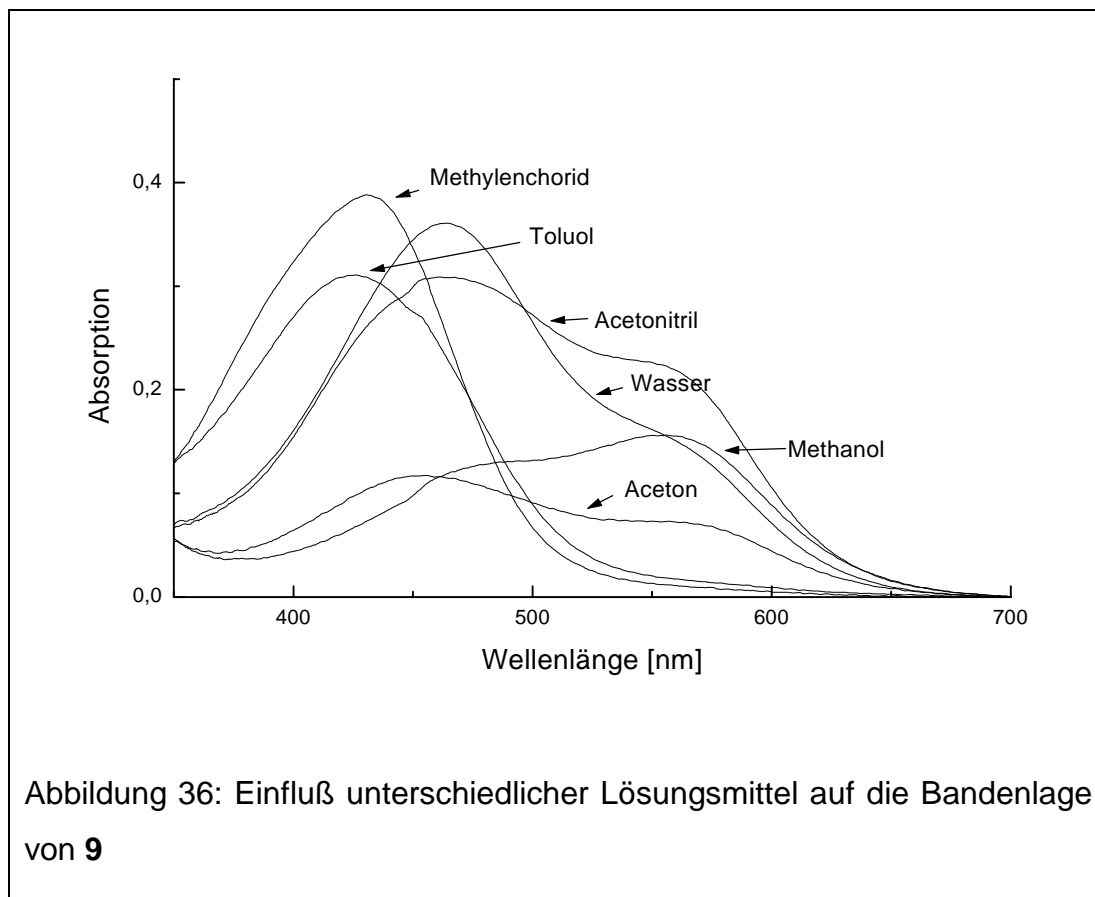


Abbildung 35: Solvatochromieeffekte im UV-VIS-Spektrum von **9**

In polareren Lösungsmitteln ist aber eine Überlagerung der Spektren der protonierten Form und der durch Deprotonierung entstehenden chinoiden Form (Abbildung 36) zu beobachten.



Mit der Polarität des Lösungsmittels nimmt der Anteil einer bathochrom verschobenen zweiten Bande zu, die für Acetonitril bei 530 nm liegt. Vermag das Lösungsmittel ein Proton aufzunehmen, wird das chinoide System gebildet. Zusätzlich tritt in protischen Lösungsmitteln wie Methanol und Wasser das Gleichgewicht (2) aus Abbildung 34 in Kraft. Es entsteht wieder ein Cycloheptatriensystem, wodurch die Intensität der Bande verringert wird.

In Aceton und Acetonitril erfolgt ebenfalls der Aufbau einer zweiten Bande. Da weder Aceton noch Acetonitril basisch reagieren, ist dieses Meßergebnis ein Hinweis auf die Art der Wechselwirkung. Die dipolar aprotischen Lösungsmittel können als Wasserstoffbrückenakzeptoren fungieren und damit offenbar eine Dissoziation des aciden Protons im Calixaren bewirken. Die Ionisation einer Säure bei Variation des Lösungsmittels wird nicht nur durch dessen Basizität beeinflusst, sondern auch die Ionensolvatation und die Dielektrizitätskonstante des Mediums

sind für die Gleichgewichtslage von Bedeutung⁸³. Die Fähigkeit eines Lösungsmittels zur partiellen Abgabe eines Elektronenpaares an eine Verbindung HA lässt sich besonders gut NMR-spektroskopisch untersuchen. Dabei wird die Verschiebung des Chloroformprotons im zu betrachtenden Solvens gemessen. Nach Extrapolation für eine unendliche Verdünnung mit Cyclohexan als Referenzlösungsmittel erhält man einen $\Delta\delta_{\infty}(\text{CHCl}_3)$ -Wert wie in Tabelle 3 wiedergegeben.

Lösungsmittel	$\Delta\delta_{\infty}(\text{CHCl}_3)$ [ppm]
Cyclohexan	0,00
Nitromethan	0,47
Acetonitril	0,56
Aceton	0,92
Cyclohexanon	0,97

Tabelle 3: einige Lösungsmittel und deren Basizität bezüglich Chloroform⁸³

Erweitert man die Säure-Base-Definition im Sinne von LEWIS, können Lösungsmittel mit nichtbindenden Elektronenpaaren als basische n-Donator-Lösungsmittel bezeichnet werden. Diese koordinierenden Lösungsmittel sind sehr gute Kationensolvatoren. Zur Klassifizierung wurde die sogenannte Donatornummer (DN) von GUTMANN eingeführt. Sie ist definiert als negativer ΔH -Wert für die 1/1 Addukt-Bildung zwischen Antimonpentachlorid und dem Elektronenpaardonatorsolvens in verdünnter 1,2-Dichlorethanlösung. Je größer die DN ist, desto größer sind die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Akzeptor. Eine Liste mit verschiedenen Lösungsmitteln ist in Tabelle 4 aufgeführt.

Lösungsmittel	DN ^N
1,2-Dichlorethan	0,00
Acetonitril	0,36
Aceton	0,44
Tetrahydrofuran	0,52
Tetramethylharnstoff	0,76
Pyridin	0,85

Tabelle 4: normierte Donatornummern einiger Lösungsmittel⁸³

Sowohl mit der relativen Basizität gegenüber Chloroform als auch mit der Donatornummer kann eine verbesserte Dissoziation des Protons am Calixaren im Lösungsmittel Aceton gegenüber Acetonitril erklärt werden. Das Verhältnis von chinoider zu nichtdissoziierter Form wird in Aceton stärker zugunsten der chinoiden Form verschoben.

Messungen mit der Monomereinheit **13** ergeben keinen Aufbau einer zweiten Bande in Aceton, so daß diese Eigenschaft auf das Calixarengerüst selbst zurückzuführen ist.

Die Dissoziation des ersten Protons erfolgt auch durch Wasserzusätze in Acetonitril (Abbildung 37), wodurch ebenfalls eine Verschiebung der Absorptionsbande zu beobachten ist.

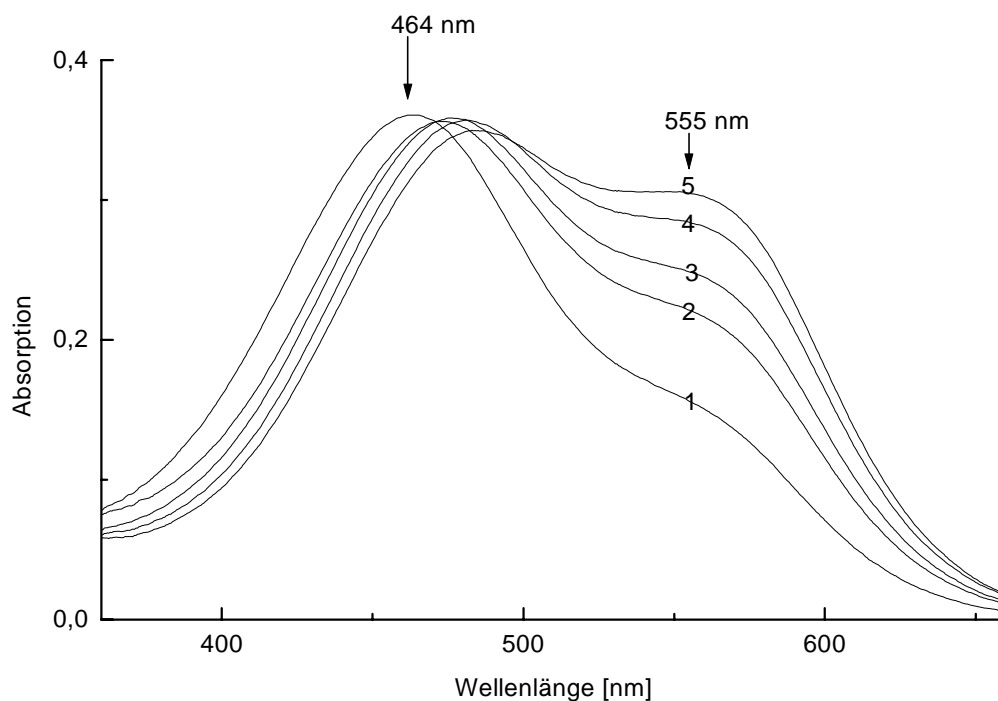


Abbildung 37: unterschiedliche Wasserzusätze zu 10 in Acetonitril

[1) ohne Wasserzusatz; 2) 0,22 mol/l Wasser; 3) 0,45 mol/l Wasser; 4) 0,89 mol/l Wasser; 5) 1,33 mol/l Wasser]

5.5.2 Änderung der Acidität

Die starke Akzeptoreigenschaft der Tropyliumeinheit im Calixaren und die ausgeprägte Neigung, nach Dissoziation eines Protons stabile Wasserstoffbrückenbindungen am engeren Rand auszubilden, sollten sich beide ergänzen und zu einer Erhöhung der Acidität führen.

Zur Überprüfung einer Aciditätserhöhung wurden gleich konzentrierte Lösungen von **10** mit Pufferlösung versetzt, um unterschiedliche pH-Werte einzustellen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 38 zu sehen.

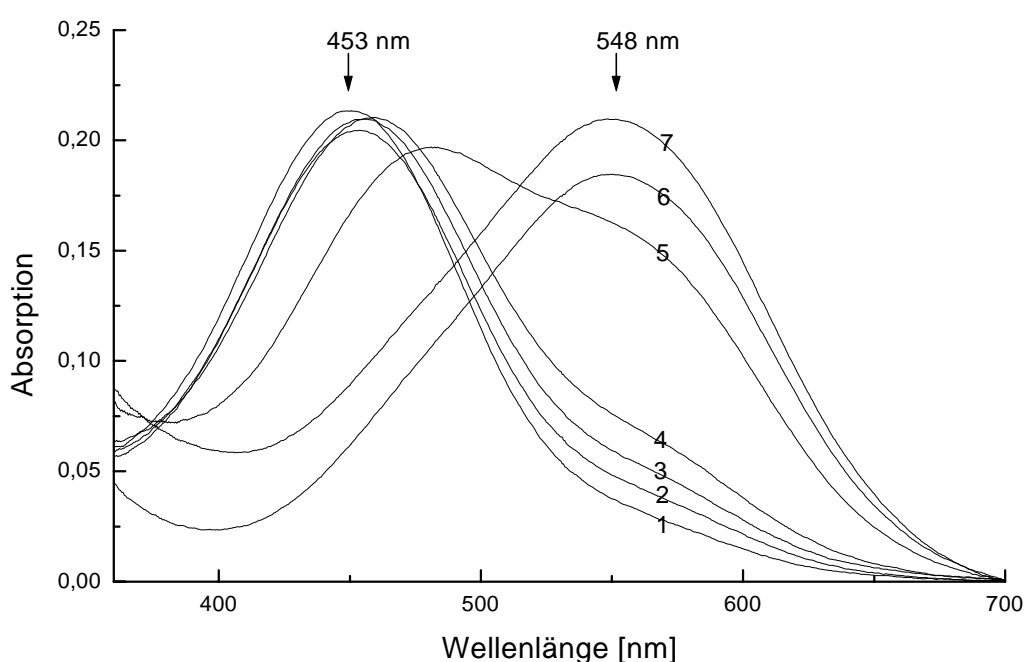


Abbildung 38: Einfluß verschiedener pH-Werte einer Lösung aus **10** in Acetonitril unter Zusatz von Pufferlösungen

[1) pH=1; 2) pH=1,4; 3) pH=1,6; 4) pH= 1,8; 5) pH=2,0; 6) pH=4,0; 7) pH=6,8]

Im Bereich zwischen pH = 1,8 und pH = 2,0 ist ein deutlicher Sprung zu erkennen. Es tritt eine langwellig verschobene Bande auf, die wieder als intramolekularer Charge-Transfer unter starker Beteiligung der chinoiden Grenzstruktur (II) aufzufassen ist. Unter gleichen Bedingungen wurde die monomere Verbindung **13** vermessen. In diesem System erfolgt ein Sprung zwischen pH = 4 und pH = 5. Das Proton in den Calixarendervaten **9** und **10** ist sehr acide und der pK_a -Wert im pH-Sprungbereich liegt um 2-3.

5.5.3 Verhalten beim Verdünnen

Zur Überprüfung einer Abhängigkeit der beiden konkurrierenden Gleichgewichte in Abbildung 34 voneinander wurde **10** in wässriger Lösung vermessen und sukzessive weiter mit Wasser verdünnt (Abbildung 39).

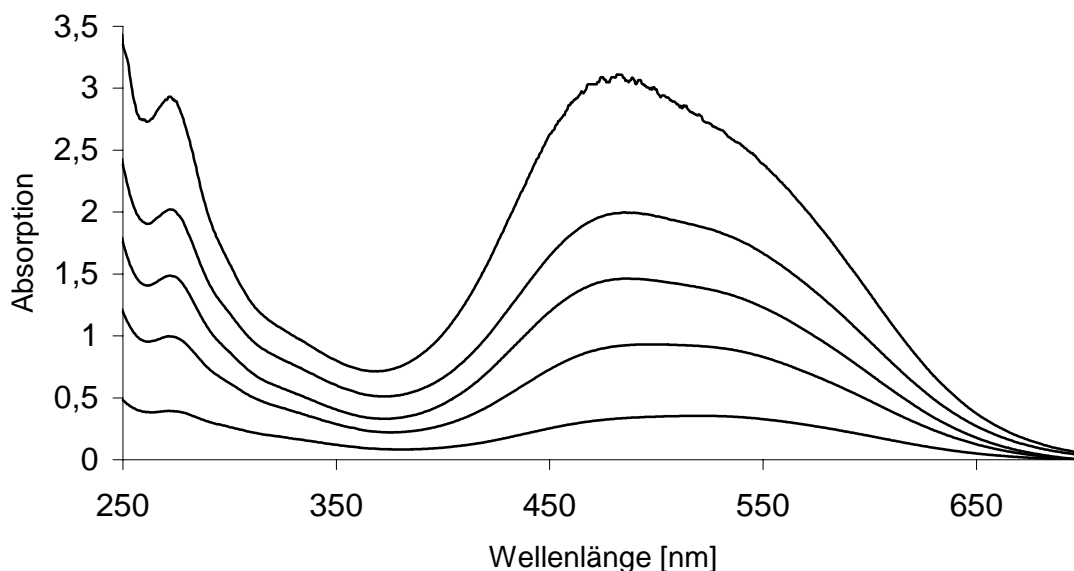


Abbildung 39: sukzessive Verdünnung einer wässrigen Lösung aus **10**

Die Ergebnisse in Abbildung 39 zeigen eine Abhängigkeit der Gleichgewichte von der Tropyliumsalzkonzentration. Je geringer die Konzentration an Tropyliumsalz, desto weiter wird das Verhältnis von Tropyliumsalz zu chinoiden System zugunsten des chinoiden Systems verschoben. Dieses Ergebnis liegt sowohl in wässriger Lösung als auch in alkoholischer Lösung vor. Im Gegensatz zur Monomereinheit **13** verhalten sich also die Tropyliumderivate **9** und **10** wie schwache Elektrolyte, und in polaren Lösungsmitteln dominiert demzufolge Gleichgewicht (1) aus Abbildung 34.

5.5.4 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol als Lösungsmittel

Alle bisher eingesetzten Lösungsmittel haben die Lage des Gleichgewichtes beeinflusst. Auf der Suche nach einem Lösungsmittel, das keinen Einfluß auf die Gleichgewichte ausübt, wurde 1,1,1,3,3,3-Hexafluorpropan-2-ol (HFP) ausgewählt.

Das Lösungsmittel HFP ist durch extreme Eigenschaften charakterisiert. Es besitzt eine sehr geringe Nucleophilie, hohe Donoreigenschaften für Wasserstoffbrückenbindungen, sehr geringe Wasserstoffbrückenakzeptoreigenschaften, hohe Polarität und ein hohes Ionisierungspotential⁶¹. Aufgrund dieser Eigenschaften ist es sehr gut geeignet, Anionen zu solvatisieren und dadurch Kationen zu stabilisieren.

Das UV-VIS-Spektrum der Calixarenderivate **9** und **10** in HFP zeigt nur noch eine Bande. Sowohl die Dissoziation der phenolischen Hydroxygruppe als auch die Reaktion mit dem Lösungsmittel werden unterdrückt. HFP besitzt in Wasser einen pK_a -Wert von 9,3 und ist damit relativ sauer, was neben der schlechten Wasserstoffakzeptoreigenschaft die Dissoziation des Calixarens zusätzlich erschwert.

Um eine Dissoziation dennoch zu erreichen, muß ein geeigneter Komplexpartner zugesetzt werden, der Eigenschaften besitzt, die HFP als Lösungsmittel nicht unterstützt. Gesucht sind daher Substanzen, die nicht oder kaum basisch sind, aber sehr gute Wasserstoffbrückenakzeptoren darstellen. Eine Substanz, die im hohen Maß Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden vermag und deshalb beispielsweise zur Denaturierung von Proteinen eingesetzt wird, ist Harnstoff.

Zu einer Lösung aus **10** in HFP wurden unterschiedliche Mengen Harnstoff gegeben und UV-VIS-spektroskopisch untersucht (Abbildung 40).

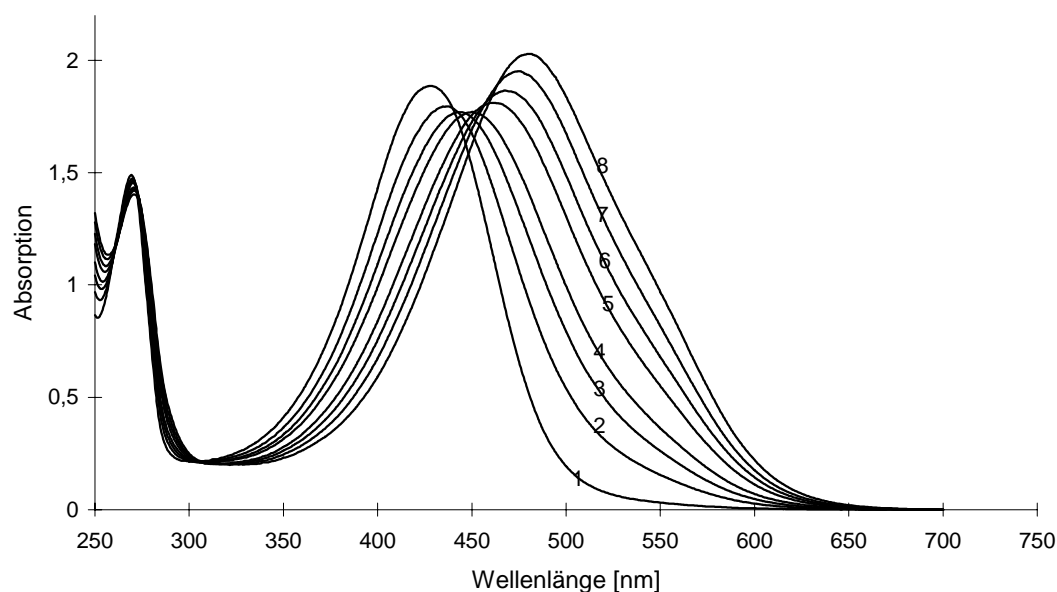


Abbildung 40: Zusätze von Harnstoff zu einer Lösung aus **10** in HFP

[Konzentration von Harnstoff beträgt in 1) ohne Harnstoff; 2) 0,2 mol/l; 3) 0,5 mol/l; 4) 0,8 mol/l; 5) 1,6 mol/l; 6) 2,3 mol/l; 7) 3,5 mol/l; 8) 5,3 mol/l]

Durch den Zusatz des neutralen Diamids Harnstoff wird eine bathochrome Verschiebung der Bandenlage beobachtet. Harnstoff ist offensichtlich in der Lage in Wechselwirkung mit den phenolischen Hydroxygruppen zu treten. Ein Aufbau von Wasserstoffbrückenakzeptorstellen durch Harnstoff ermöglicht eine Dissoziation der phenolischen Hydroxygruppen. Untersuchungen mit dem Harnstoffderivat Tetramethylharnstoff führen ebenfalls zu einer bathochromen Verschiebung der Bandenlage (Abbildung 41). Nach der rechnerischen Abschätzung der Säure-Base-Gleichgewichtslage unter Einbeziehung der pK_a -Werte sowohl für Harnstoff als auch für Tetramethylharnstoff und einem pK_a -Wert des Calixarens von 3 reicht unter dem Gesichtspunkt einer Säure-Base-Reaktion die Basenstärke nach BRØNSTEDT von Harnstoff und Tetramethylharnstoff nicht aus, um die bathochrome Verschiebung hinreichend zu erklären.

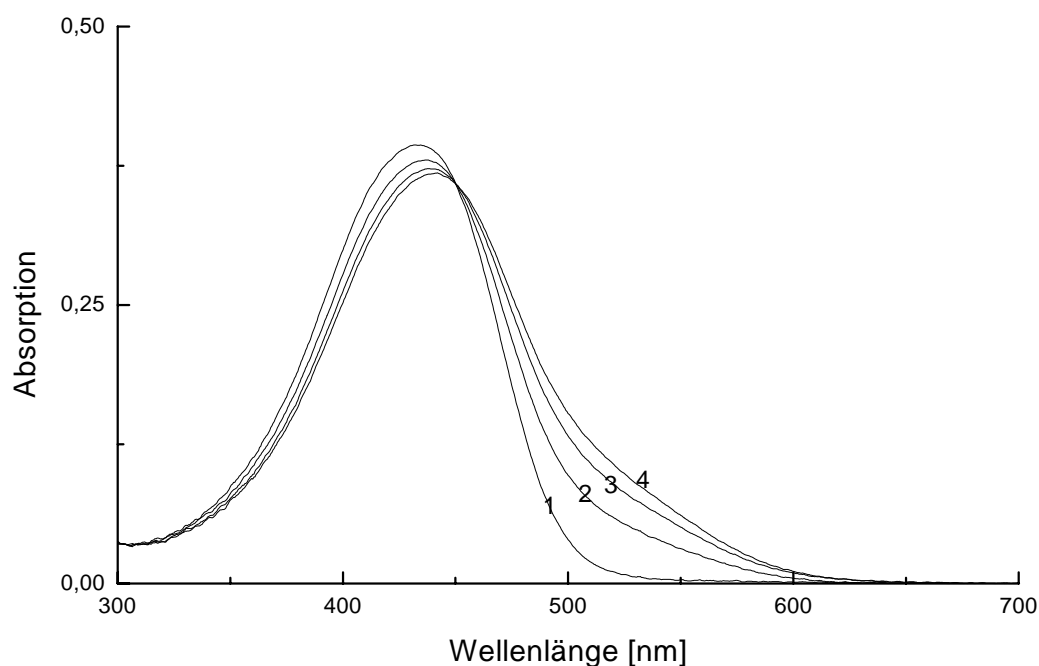


Abbildung 41: Zusatz von Tetramethylharnstoff zu einer Lösung aus **9** in HFP [steigender Zusatz von 1 nach 4]

In weiteren Untersuchungsreihen wurden die Amide Acetamid und Benzamid als Wasserstoffbrückenakzeptoren untersucht. In Abbildung 42 sind die UV-VIS-Spektren unter Zusatz von Acetamid zu sehen. Der Zusatz von Benzamid führt zu einem ähnlichen Ergebnis.

Voraussetzung der beschriebenen Effekte sind freie phenolische Einheiten im Calixarenmolekül. Das vollständig veretherte Calixarenderivat **11** kann keine chinoide Struktur ausbilden. Im UV-VIS-Spektrum, das in Acetonitril aufgenommen wurde, ist dementsprechend auch nur eine Bande bei 421 nm zu beobachten.

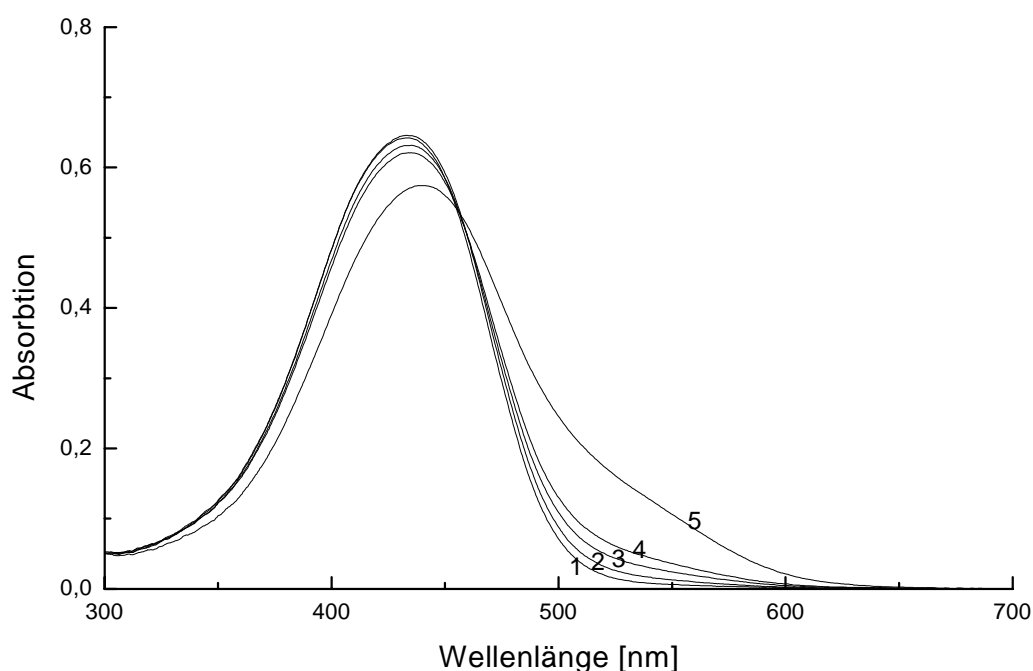


Abbildung 42: Zugabe von Acetamid zu einer Lösung aus **9** in HFP
[steigender Zusatz von 1 nach 5]

Zusammenfassung:

Die Tropyliumderivate **9** und **10** sind als chromogene Rezeptoren geeignet. Ohne den äußeren Zusatz einer Hilfsbase kann die Dissoziation der phenolischen Hydroxygruppe erfolgen, wenn eine Wechselwirkung mit Molekülen eintritt, die als Wasserstoffbrückenakzeptor fungieren können. Besonders gut kann dieses Verhalten in HFP beobachtet werden, da in diesem Lösungsmittel konkurrierende Gleichgewichte unterdrückt werden können.

Wegen der schlechten Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ist eine Aussage über den Komplex zwischen chromogenem Rezeptor und zugesetztem Substrat mittels NMR-Spektroskopie nicht möglich. Weil die Dissoziation auch mit neutralen Substraten erfolgt, kann die Dissoziation als ein Beleg für eine Komplexbildung betrachtet werden.

Tropyliumderivatisierte Calixarene stellen chromogene Systeme dar, die zur Detektion von Amiden geeignet sind.

6 Molekulare Erkennung (Komplexbildung)

6.1 Bekannte Komplexierungen mit Calix[4]arenderivaten

Bisher erfolgten an Calix[4]arenderivaten⁶² hauptsächlich Untersuchungen zum Komplexierungsverhalten mit verschiedenen Metallkationen⁶³. Dabei handelte es sich meistens um Ester-, Amid- oder verbrückende Polyetherfunktionen, die häufig gute Selektivitäten gegenüber unterschiedlichen Metallionen aufwiesen^{64,65}. Ein Schwerpunkt ist insbesondere die Komplexbildung der Calix[4]arenderivate mit Alkalipikraten bei Extraktionsexperimenten⁶⁶.

Sehr gute Komplexierungseigenschaften für organische Kationen zeigen wasserlösliche p-Sulfonsäurederivate von Calixarenen, deren hohe Komplexbildungskonstanten hauptsächlich auf elektrostatischen Wechselwirkungen mit den Calixarenanionen basierten. Je nach pH-Wert und somit unterschiedlicher Ladungsverteilung im Gastmolekül, ist eine unterschiedliche Ausrichtung des Gastes im Komplex⁶⁷ festzustellen.

Abgesehen von rein ionischen Wechselwirkungen werden die Komplexe durch weitere Wechselwirkungen, wie beispielsweise Ion-Dipol-Wechselwirkungen stabilisiert. Die molekulare Erkennung basiert dabei im wesentlichen auf einer Kation- π -Wechselwirkung⁶⁸ als intermolekulare Wechselwirkung.

Die Stärke dieser Wechselwirkung ist lange Zeit unterschätzt worden. Insbesondere die Arbeiten von DOUGHERTY konnten hier zu einem besseren Verständnis beitragen⁶⁹. Sowohl Gasphasenmessungen als auch computerunterstützte Modellierungen zeigen, daß Kation- π -Wechselwirkungen zu den stärksten nichtkovalenten Wechselwirkungen zählen. In der Gasphase übersteigt die Wechselwirkungsenergie zwischen dem Kaliumion und Benzol (19 kcal/mol) sogar die Energie zwischen dem Kaliumion und Wasser (18 kcal/mol)⁷⁰. Sowohl in Proteinen als auch in Protein-Ligand-Systemen konnte mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse an Festkörpern ebenfalls die Bedeutung dieser Wechselwirkung demonstriert werden. Als Beispiel ist die Wechselwirkung von Trimethylammoniumionen in der Acetylcholinesterase anzuführen, die nicht – wie ursprünglich angenommen – auf elektrostatischen, sondern auf Kation- π -Wechselwirkungen beruht⁷¹. Die Kation- π -Wechselwirkung darf nicht auf eine Kation-Aromat-Wech-

selwirkung beschränkt werden. Auch nichtaromatische π -Systeme sind für diese Art von Wechselwirkung geeignet.

Die Komplexbildungskonstanten für Komplexe in Lösung, die hauptsächlich auf Kation- π -Wechselwirkung beruhen, haben meistens geringe Werte⁷². Für eine ausreichende Bestimmung ist somit eine empfindliche Analytik notwendig. Die NMR-Spektroskopie erfüllt diese Anforderungen. Eine komfortable und moderne Methode ist die NMR-Titration⁷³.

6.2 NMR-Titration

Die Vorteile einer NMR-Titration gegenüber einer UV-VIS- oder Fluoreszenzmessung liegen in der geringen Gefahr einer Fehlinterpretation durch mögliche Verunreinigungen. Außerdem besteht die Möglichkeit, zusätzliche Informationen über die Struktur der zu untersuchenden Probe zu erhalten.

Für die Auswertung einer NMR-Titration ist es von entscheidender Bedeutung, ob im Vergleich zur NMR-Zeitskala der Austausch zwischen den freien Wirt- und Gastkomponenten bzw. dem entsprechenden Komplex schnell oder langsam erfolgt.

Bei einem langsamen Austausch wird je ein Signal für die freie Komponente und für den Komplex erhalten. Die Ermittlung der Komplexbildungskonstanten kann dann direkt über die Integrale der jeweiligen Signale erfolgen.

Ein schneller Austausch hat zur Folge, daß nur noch ein gemittelttes Signal beobachtet wird und mit folgender Gleichung

$$\delta = n_a \delta_a + n_b \delta_b, \quad \Delta\delta = \delta_a - \delta_b$$

(mit n_a als Molenbruch und δ_a als chemische Verschiebung der Spezies A) wiedergegeben werden kann. Für Komplexierungsreaktionen kann nach dem Aufstellen des Massenwirkungsgesetzes der Molenbruch für den Komplex (n_c) wie folgt beschrieben werden (genauere Herleitung im experimentellen Teil):

$$n_c = \frac{\delta_h - \delta}{\delta_h - \delta_c}$$

(mit δ als beobachtete chemische Verschiebung und entsprechend δ_h des Wirtes und δ_c des Komplexes).

Die beobachtete chemische Verschiebung ist eine Funktion der Konzentration von Wirt und Gast, der chemischen Verschiebung des reinen Wirts als bekannte Größe sowie von der chemischen Verschiebung des reinen Komplexes und der Gleichgewichtskonstanten als unbekannte Größen. Als Lösung einer resultierenden quadratischen Gleichung erhält man eine Gleichung mit zwei Unbekannten:

$$\delta = \delta_h - \left(\frac{\Delta\delta}{2}\right) (b - \sqrt{b^2 - 4R})$$

mit

$$b = 1 + R + \frac{1}{(K[H_0])}$$

(R gibt das Verhältnis von Wirt zu Gast an). Die beobachtete chemische Verschiebung δ wird als complexation induced shift (CIS) bezeichnet. Zur Auswertung muß diese Gleichung mit Iterationsverfahren den in einer NMR-Titration ermittelten chemischen Verschiebungen angeglichen werden. Die vormals unbekannten Größen können somit durch diese Kurvenanpassungsprozedur ermittelt werden. Wie alle Methoden für Bindungsanalysen, so hat auch die NMR-Titration ihre Limitierungen. Im wesentlichen gibt es zwei Hauptfehlerquellen. Einerseits müssen die Konzentrationen in einem passenden Bereich liegen, andererseits kann sehr leicht eine Säure-Base-Reaktion mit einer Komplexbildung verwechselt werden⁷⁴.

Für schwache Komplexe konnten PERSON⁷⁵ und DERANLEAU⁷⁶ zeigen, daß die gemessenen Konzentrationen in einem Bereich zwischen 20% und 80% der Sättigung liegen sollten, wobei die zu beobachtende Spezies immer die Unterschlußkomponente darstellt. Optimalerweise sollte die Unterschlußkomponente bei einer Komplexbildungskonstanten von beispielsweise $K_a = 100$ eine Konzentration von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l besitzen und die Konzentration des Titranten in einem Bereich von $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l bis maximal zum hundertfachen variieren, um aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen.

Zur Überprüfung, ob ein Säure-Base-Gleichgewicht oder eine Komplexbildung vorliegt, werden Verdünnungsexperimente herangezogen. Dabei wird eine Lösung der zu untersuchenden Substanzen vermessen und sukzessive verdünnt, wo-

durch das Verhältnis der Komponenten zwar bestehen bleibt, die Absolutkonzentration aber abnimmt. Falls eine Komplexbildung vorliegt, resultiert aus der Auftragung der gemessenen chemischen Verschiebung gegen die Konzentration der Komponenten eine hyperbolische Kurve. Im Falle einer Protonenübertragungsreaktion wird keine Abhängigkeit festgestellt, und es resultiert eine zur Abszisse parallelen Gerade. Die Verdünnungsmethode ist ebenfalls bei sehr starken Komplexen eine vorteilhafte Methode, da automatisch ein idealer Konzentrationsbereich durchlaufen wird.

6.3 Wirtmoleküle durch Reaktionen am engeren Rand

Zum Aufbau eines Systems, das Kation- π -Wechselwirkungen effektiv ausnutzt, kann sowohl der Wirt als auch der Gast als kationische Komponente eingesetzt werden. Aufgrund der sehr schlechten Löslichkeit der Tropyliumderivate von Calix[4]aren wurde der Wirt als π -Donor ausgewählt.

Eine Ausweitung des π -Donorbereiches durch den Einbau von Cycloheptatrien in das Calix[4]arengerüst sollte neben den ohnehin vorhandenen aromatischen Einheiten einen zusätzlichen positiven Effekt hinsichtlich einer möglichen Komplexbildung von Kationen, beispielsweise durch Vergrößerung der konkaven Oberfläche, ausüben. Das Calix[4]arendervat **5** ist somit ein vielversprechender Basisbaustein.

Für eine erfolgreiche NMR-Titration muß die Löslichkeit einer Komponente des Wirt-Gast-Systems im Lösungsmittel Chloroform ausreichend sein. Viele organische Kationen besitzen in Chloroform hingegen ein schlechtes Lösungsverhalten, was eine Verbesserung der Löslichkeit des Wirtmoleküls notwendig macht.

Die veretherten Calix[4]arendervate **7** und **8** sind damit potentielle Wirte. Das Zielmolekül **7** wird wegen der nicht isomerenreinen Darstellungsmöglichkeit nicht weiter verfolgt.

Daneben spielt die Flexibilität des Wirtsystems in vielen Wirt-Gast-Komplexen eine entscheidende Rolle. Wenn der Wirt in seinen möglichen Konformationen zu flexibel ist, ist eine Komplexbildung erschwert⁷⁷.

Daher ist es günstig, wenn der Wirt in einer „cone“-Konformation immobilisiert werden kann. Alle nichtkovalenten Wechselwirkungen können dann gemeinsam

wechselwirken und somit die Bildung eines Komplexes verstärken. Die Veretherung am engeren Rand führt in diesem Sinne zu einer Unterdrückung der Ringinversion. Aus den genannten Gründen ist das Calix[4]arenderivat **8** ein potentielles Wirtmolekül. Die Flexibilität der phenolischen Einheiten im Calix[4]arenderivat **8** könnte allerdings so groß sein, daß sie deren Verwendung als Wirtmolekül ausschließen. Die beiden gegenüberliegenden phenolischen Calix[4]areneinheiten könnten noch in der Lage sein, durch den inneren Ring zu invertieren und dadurch zu einer „1,3-alternate“-Konformation zu gelangen. Die Flexibilität der Verbindung kann mittels dynamischer ^1H -NMR-Spektroskopie ermittelt werden.

Für die Untersuchung des dynamischen Verhaltens wurde die Substanz **8** in Toluol als Lösungsmittel in einem Bereich von +25 bis +95 °C im Abstand von 10 °C vermessen. Falls es zu einem Durchschwingen der unveretherten phenolischen Einheiten kommt, verschwindet bei höherer Temperatur die Aufspaltung der verbrückenden Methylenprotonen, und zusätzlich sollten die beiden Signallagen zusammenlaufen, bis bei einer Koaleszenztemperatur nur noch ein Signal zu beobachten ist.

Die Spektren zeigen keinerlei Veränderungen (Anzahl und Form der Signale) im Bereich der Methylenprotonen auf. Eine Kopplungskonstante von $^2J=13,2$ Hz ist bis zu einer Temperatur von 95 °C zu beobachten, was gegen ein dynamisches Verhalten spricht. Die Differenz der Signallagen der Methylenprotonen (1,07 ppm) bleibt ebenfalls konstant, was einer Beibehaltung einer syn-Stellung der gegenüberliegenden Benzylethereinheiten entspricht.

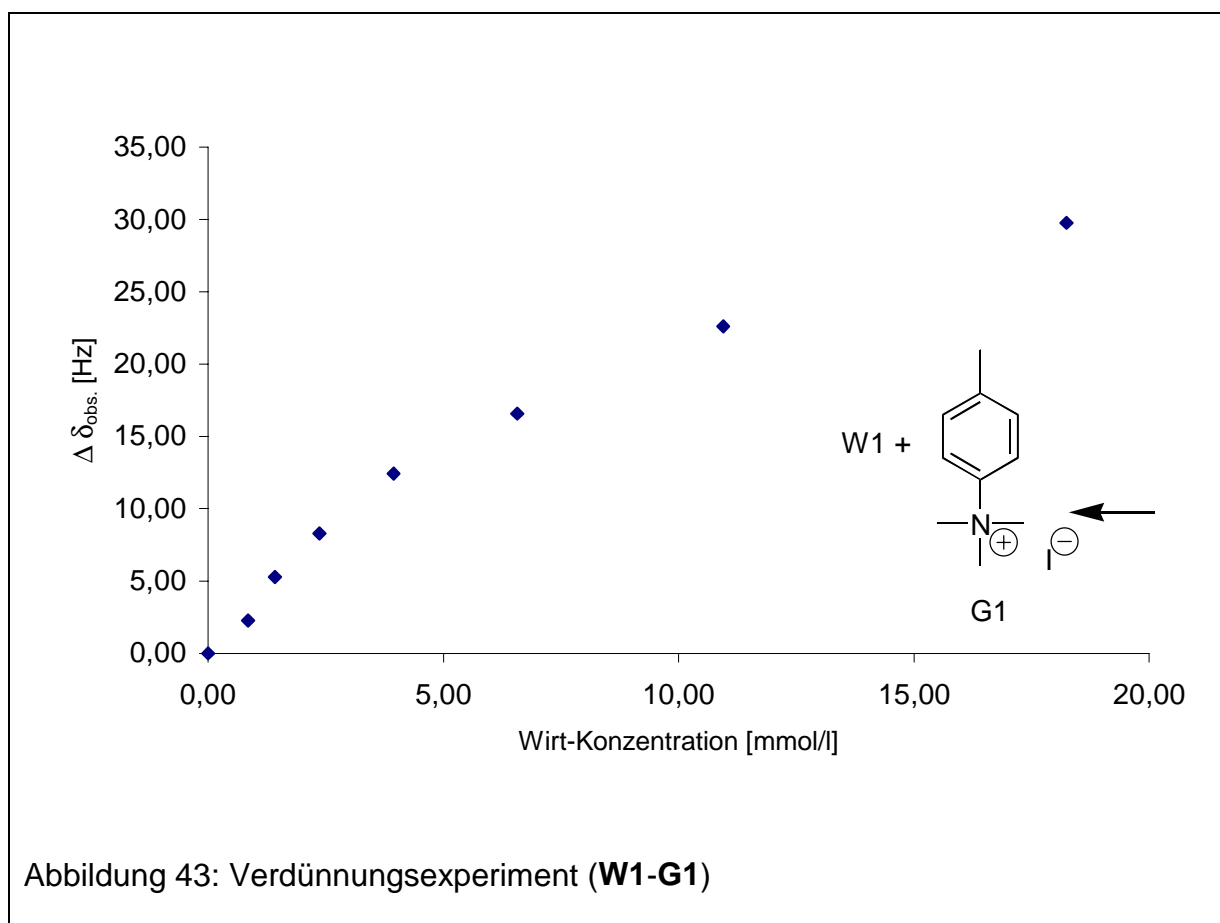
Der Grund für die ausbleibende Inversion der unveretherten phenolischen Einheiten kann in der Anwesenheit von starken Wasserstoffbrückenbindungen liegen, die nur in einer „cone“-Konformation optimal ausgebildet werden können. Zusätzlich wird die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen in dem unpolaren Lösungsmittel Toluol nicht durch Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel geschwächt. Unter Verwendung der Eyring-Gleichung

$$\Delta G^\ddagger = RT_c(22,96 + \ln T_c/\Delta\nu) \text{ [kJ/mol]}$$

für die freie Aktivierungsenergie⁴⁹ ergibt sich für die Barriere der Umwandlung von **8** mit ein Wert von > 21 kcal/mol. Damit besitzt dieses System mindestens eine

um 6 kcal/mol höhere Barriere für die freie Aktivierungsenergie einer Konformationsänderung im Vergleich zur unveretherten Verbindung **5**. Verbindung **8** besitzt somit eine hinreichende konformative Stabilität.

Durch die Verdünnungsmethode kann entschieden werden, ob es sich in einer NMR-Titration um eine Komplexbildung oder um einen Protonenübergang handelt. Als kationischer Gast wurde N,N,N-Trimethyltoluidiniumiodid **G1** ausgesucht, da sich dieses Molekül durch mehrere gut zu verfolgende ^1H -NMR-Signale auszeichnet. Das Ergebnis der Verdünnungsmethode ist in Abbildung 43 wiedergegeben.



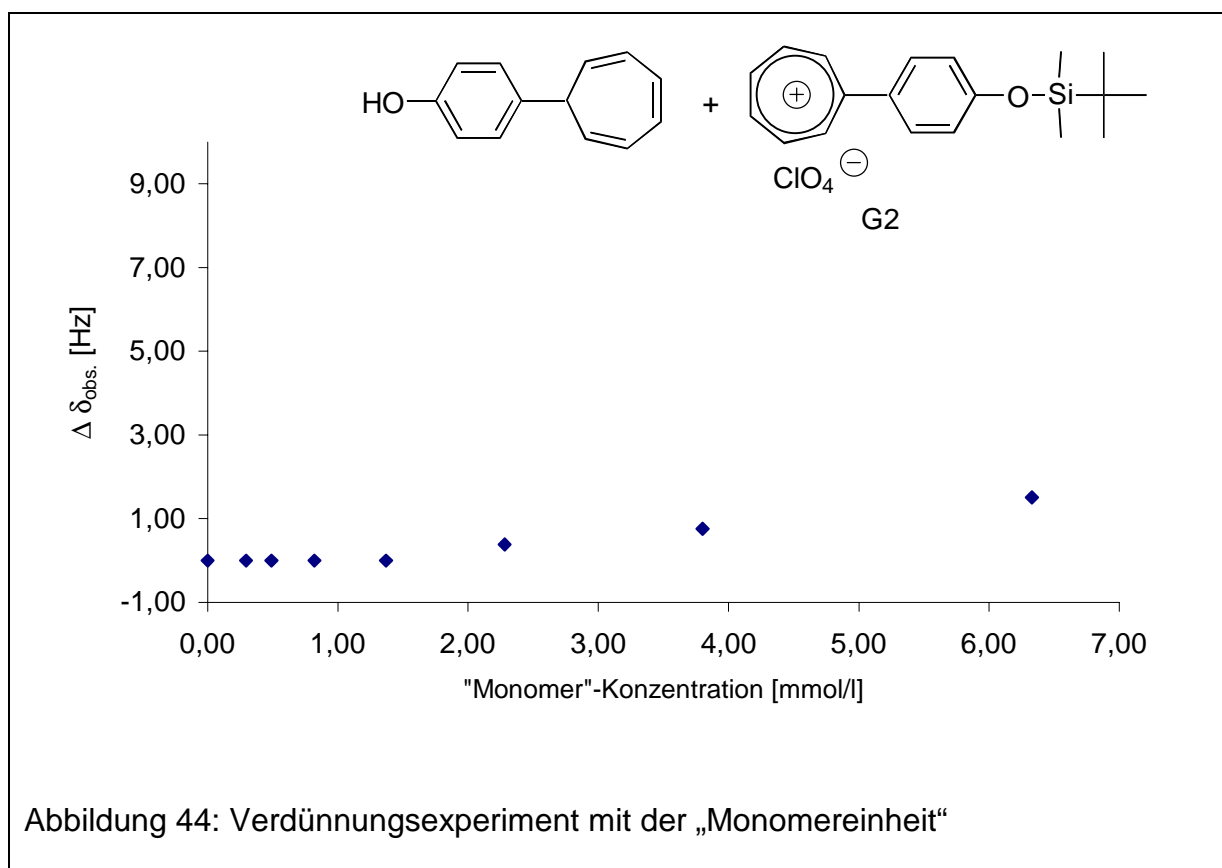
Die Analyse des Kurvenverlaufs ergab, daß es sich um eine Komplexbildung und nicht um eine Protonenübertragungsreaktion handelt. Im Falle einer Protonenübertragung ist eine Gerade parallel zur Abszisse zu erwarten.

Damit ist sichergestellt, daß die beobachteten Signalverschiebungen durch eine Komplexbildung verursacht wurden. Die vorliegende Wirt-Gast-Verbindung kann entweder als endo- oder als exo-Komplex vorliegen. Bisher sind in der Literatur

ausschließlich Kristallstrukturen mit endo-Komplexierungen²⁸ beschrieben. Sowohl NMR- als auch massenspektroskopische Untersuchungen deuten auch bei den hier verwendeten Wirten auf eine endo-Komplexierung des Gastes hin, worauf später ausführlicher eingegangen wird.

Weiterhin soll überprüft werden, ob für diese Art der Wechselwirkung überhaupt ein makrocyclisches System notwendig ist. Dazu wurde die Wechselwirkung der Monomerverbindung von Wirt **W1** mit einem weiteren organischen Kation untersucht, das mit **W1** ebenfalls eine starke Wechselwirkung eingeht.

Abbildung 44 gibt das Ergebnis nach der Verdünnungsmethode mit einem System bestehend aus der „Monomereinheit“ 4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)phenol des Wirtes **W1** und dem tert-Butyl(4-cycloheptatrienylum-phenoxy)dimethylsilan als organisches Kation **G2** wieder.



Ein Vergleich mit Abbildung 43 veranschaulicht hier sehr deutlich den Einfluß des makrocyclischen Systems. Aus dem Verdünnungsexperiment mit der „Monomereinheit“ resultiert eine nahezu lineare Abhängigkeit, was für eine gerinfügig ausgebildete Wechselwirkung zwischen den Komponenten spricht. Die zu beobachtende leichte Wechselwirkung in Abbildung 44 ist wesentlich schwächer ausgebildet als im makrocyclischen System (Abbildung 43). Als gravierender

Unterschied zwischen der „Monomereinheit“ und dem Wirt **W1** ist die Hohlraumbildung im Calix[4]arenderivat anzuführen. Der direkte Vergleich der beiden Experimente zeigt, daß in einem makrocyclischen System nichtkovalente Wechselwirkungen wesentlich besser wirksam werden.

Als kationische Komponenten für die Bildung von Wirt-Gast-Komplexen auf der Basis von Kation- π -Wechselwirkungen wurden verschiedene organische Ammonium-, Iminium- und Carbeniumsalze eingesetzt. Mit diesen Salzen wurden NMR-Titrationsexperimente durchgeführt und deren Komplexbildungskonstanten bestimmt.

Zur Durchführung der NMR-Titrationen wurden jeweils ca. $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l bzw. gesättigte Lösungen der Salze in deuteriertem Chloroform hergestellt. Dieser Konzentrationsbereich ist unter Berücksichtigung einer zu erwartenden schwachen Komplexbildung für die Aussagekraft der resultierenden Werte ideal. Insbesondere bei Komplexen mit schwacher Bildungstendenz muß zur praktikablen und gesicherten Ermittlung der Komplexbildungskonstanten der Konzentrationsbereich gezielt gewählt werden.

In einer Versuchsreihe wurden unterschiedliche Mengen des Wirtes vorgelegt und mit den gleichen Volumina einer vorher bereitgestellten Salzlösung aufgefüllt. Die Konzentration des Salzes blieb somit konstant, während das Verhältnis von Gast zu Wirt variabel war. Nach Auswertung der Spektren einer Versuchsreihe war meist eine Hochfeldverschiebung an charakteristischen Signalen des Salzes festzustellen. Bei der Auftragung der chemischen Verschiebung gegen das Verhältnis der Komponenten konnte bei Vorliegen einer Komplexbildung eine typische Kurvenform gefunden werden.

In den hier untersuchten Systemen wurde ein schneller Austausch zwischen der komplexierten und der unkomplexierten Form beobachtet. Als Folge resultieren Spektren, in denen nur ein gemittelttes Signal detektiert wird. Damit ist eine einfache Auswertung nicht möglich, die im Fall eines langsamen Austauschphänomens über die Integrale von komplexiertem und unkomplexiertem Gast verlaufen würde.

Die Auswertung und Bestimmung der Assoziationskonstanten erfolgt daher durch nichtlineare Kurvenanpassung. Benutzt wurde ein Programmpaket von SigmaPlot[®], das einen Marquardt-Levenberg-Algorithmus anwendet. Nähere Ein-

zelheiten zur Herleitung⁷³, den Meßwerten sowie die Gleichungen für die nichtlineare Regression befinden sich im experimentellen Teil.

Das Verfahren wird im folgenden exemplarisch für eine NMR-Titration besprochen. **W1** wird in verschiedenen Verhältnissen mit einer gesättigten Lösung von N-Methylchinoliniumperchlorat **G3** versetzt und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht.

Ausschnitte aus Spektren dieser NMR-Titrationsen sind in Abbildung 45 wiedergegeben. Dabei kann vor allem die Hochfeldverschiebung des Methylsignales sehr gut verfolgt werden.

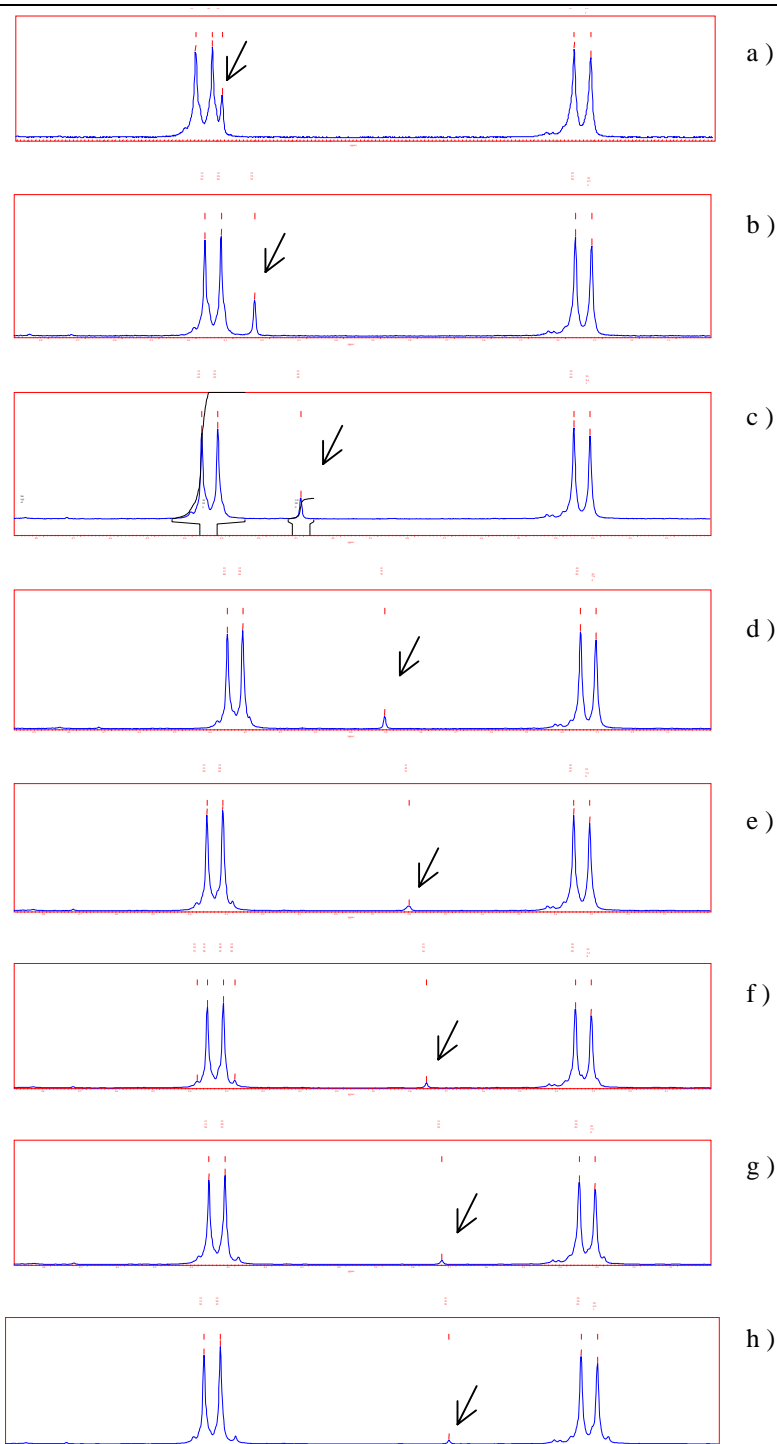
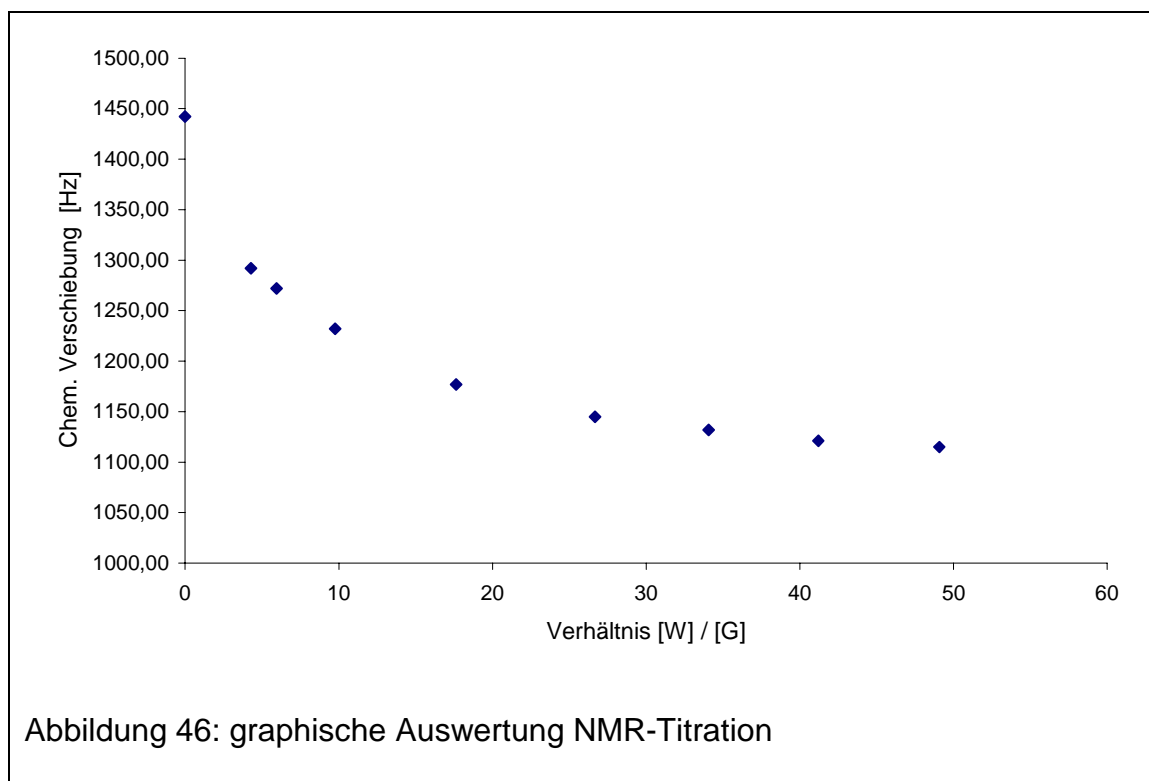


Abbildung 45: Beispiel einer NMR-Titration mit Ausschnitten aus dem System **W1-G3** im Bereich zwischen 3 ppm und 4,7 ppm [mit dem Pfeil sind die Lagen der Methylgruppen von N-Methylchinoliniumperchlorat angegeben. In jedem Ausschnitt ändert sich das Verhältnis R zwischen Wirt und Gast: a) $R=4,15$; b) $R=5,76$; c) $R=9,45$; d) $R=17,06$; e) $R=25,82$; f) $R=32,96$; g) $R=39,88$; h) $R=47,49$]

Zur Auswertung werden die einzelnen Werte des CIS (complexation induced shift) gegen das Verhältnis der Komplexpartner aufgetragen (Abbildung 46). Bereits die Kurvenform läßt erste Schlüsse über das Ausmaß der Komplexbildung zu. Je mehr die resultierende Kurve eine eher lineare (nicht lineare) Form annimmt, desto geringer (größer) ist die Komplexbildungskonstante.



Anschließend wurde mit Hilfe einer nichtlinearen Regression eine Funktion so an die Werte angepaßt, daß die Komplexbildungskonstante ($K_a = 223 \text{ l/mol}$) und ein Wert für die chemische Verschiebung des reinen Komplexes errechnet werden konnte.

Die Funktion setzt die Anwesenheit eines 1/1 Komplex voraus, die durch Untersuchungen, die im nächsten Kapitel erläutert werden, bestätigt wurde. Nach einer erfolgten Angleichung der Funktion kommt es zu einer sehr guten Übereinstimmung von Meßwerten und angepaßter Funktion, wie es in Abbildung 47 wiedergegeben ist. Zusätzlich kann die Lage des reinen Komplexpeaks ermittelt werden. Dieser ist ebenfalls zur Abschätzung einer realistischen Annäherung geeignet, wenn sich aus dem Kurvenverlauf bereits ein Grenzwert abzeichnet.

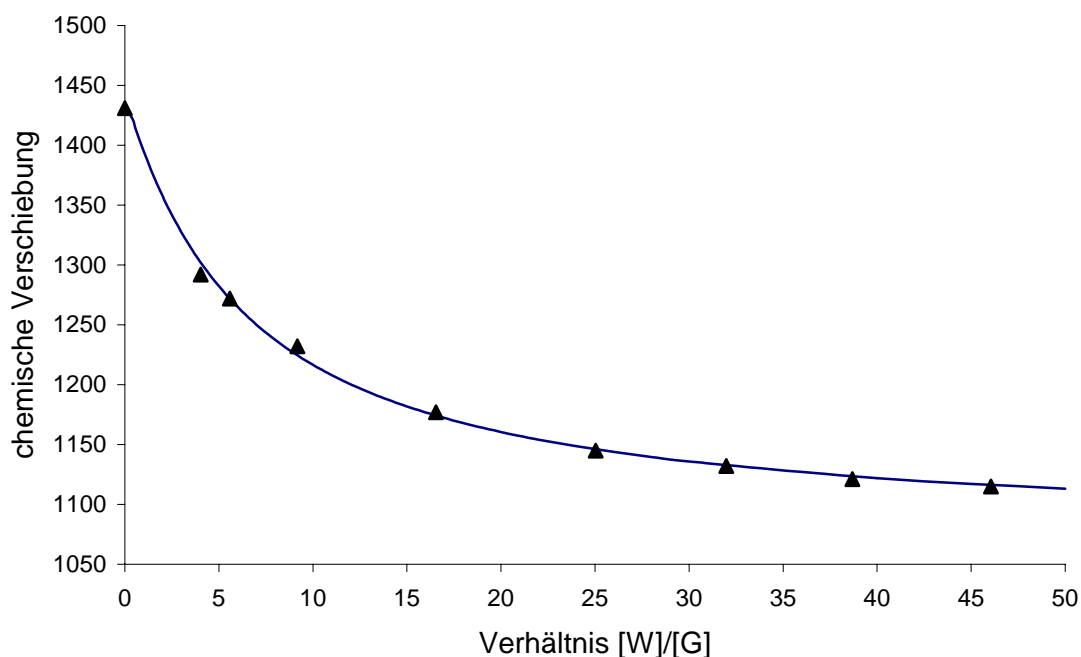


Abbildung 47: Ergebnis nach dem Angleichen mit der Fit-Funktion

Die Wirtkomponente **W1** zeichnet sich gegenüber der Komponente **5** durch seine höhere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und durch eine verringerte Flexibilität aus. Ein direkter Vergleich der beiden Komponenten als Wirte mit dem gleichen Gast kann eine Aussage über die Natur des Wirt-Gast-Komplexes in Form von Modellvorstellungen liefern.

Für das Schlüssel-Schloß-Modell, das von FISCHER bereits 1894 postuliert wurde, sollte der Wirt möglichst starr sein und bereits in seiner aktiven Konformation vorliegen, damit ein Komplex gebildet werden kann.

In dem von KOSHLAND 1958 entwickelten Modell des induced fit⁷⁸ muß das Wirtmolekül noch eine ausreichende Flexibilität besitzen, um eine aktive Konformation durch die Wechselwirkung mit dem Gast einzugehen. Diese ermöglicht es dann, mit dem Gast einen Komplex zu bilden.

Die Komponente **5** wurde als Wirt **W2** mit dem Gast **G2** in einer NMR-Titration mit Chloroform als Lösungsmittel untersucht. Unter den gleichen Bedingungen wurde das System **W1-G2** vermessen.

Die Komplexbildungskonstanten betragen für das System **W1-G2** $K_a = 213$ l/mol, für das System **W2-G2** $K_a = 45$ l/mol. Der Vergleich der beiden Komplexbildungskonstanten zeigt sehr eindrucksvoll, wie wichtig die Rigidität des Wirtmoleküls für

die Komplexierungsversuche von funktionalisierten Calix[4]arenderivaten mit organischen Kationen ist. Aufgrund von fehlenden Ethereinheiten im Calixarenderivat **W2** kann es zu einer Ringinversion und einer damit verbundenen rascheren Dekomplexierung kommen. Unter diesen Gesichtspunkten ist auch die größere Stabilität des Wirtes **W1** nachzuvollziehen.

Die fünffach höhere Komplexbildungskonstante für den rigideren Wirt **W1** schließt eine mögliche Komplexierung nach dem induced-fit-Modell aber nicht aus. Obwohl der Wirt **W1** keine Inversion der phenolischen Einheiten durch den engeren Ring eingehen kann, müßten die Gruppen dennoch flexibel genug sein, um die für eine Komplexierung günstige Konformation eingehen zu können.

6.4 Stöchiometrie des Komplexes

Seit 1981 wird FABMS (fast atom bombardment mass spectroscopy) erfolgreich für die Detektion von 1/1 Addukten eingesetzt⁷⁹. In den letzten Jahren wurde diese Methode auch im Bereich der Wirt-Gast-Komplexierung und bei schwach gebundenen Komplexen, wie beispielsweise Enzym-Substrat Assoziationen angewendet.

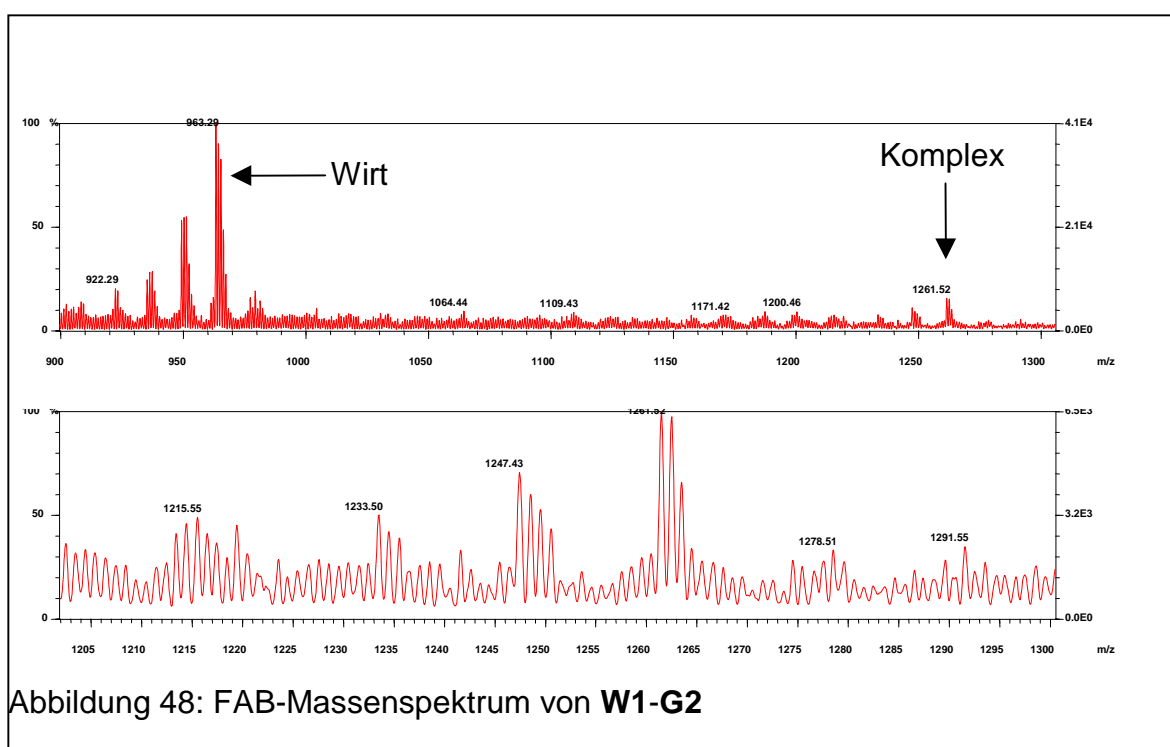
Das FABMS-Spektrum in Abbildung 48 zeigt eindeutig eine Komplexbildung im System **W1-G2** in der Gasphase. Im Spektrum sind Signale mit $m/z = 297$ für das Tropyliumsalz ohne Gegenion sowie bei $m/z = 963$ für die Wirtverbindung **W1** zu erkennen. Bei $m/z = 1261$ ist eindeutig ein Signal für einen Komplex bestehend aus **W1-G2** ohne Perchlorat als Gegenion auszumachen. Es treten keine Signale für Komplexe mit einer höheren Stöchiometrie als 1/1 auf. Somit kann als Ergebnis dieser Messungen die Bildung eines 1/1 Komplexes in der Gasphase bestätigt werden. Die relativ geringe Intensität des Komplexsignals bezüglich des Basis signals wird auch bei anderen Systemen mit einer schwachen Komplexierung gedeutet⁸⁰.

Eine weitere gängige Methode zur Bestimmung der Komplexzusammensetzung stellt die Job-Plot-Methode⁸¹ dar. Allerdings wird mit dieser Methode kein eindeutiges Ergebnis zu erzielen sein, wenn kleine Komplexbildungskonstanten vorliegen⁸². Die in mehreren Meßreihen untersuchten Abhängigkeiten nach der Job-

Plot-Methode lieferten für die Systeme keine genauen Aussagen, was auf eine relativ schwache Komplexbildungsfähigkeit zurückzuführen ist.

Ein zusätzlicher Hinweis für eine Komplexierung mit einer Stöchiometrie von 1/1 wird durch die nichtlineare Angleichung der gemessenen Werte aus der NMR-Titration geliefert. So basiert die Funktion, die an die Meßwerte angeglichen wird, auf einem 1/1 Komplex. Außerdem stimmen der resultierende Kurvenverlauf und die Berechnung des Signals des reinen Komplexes sehr gut mit den beobachteten Werten überein (siehe vorheriges Kapitel).

Semiempirische Berechnungen am Wirt **W1** ergeben einen Hohlraum, für den eine Stöchiometrie größer als 1/1 sehr unwahrscheinlich ist.



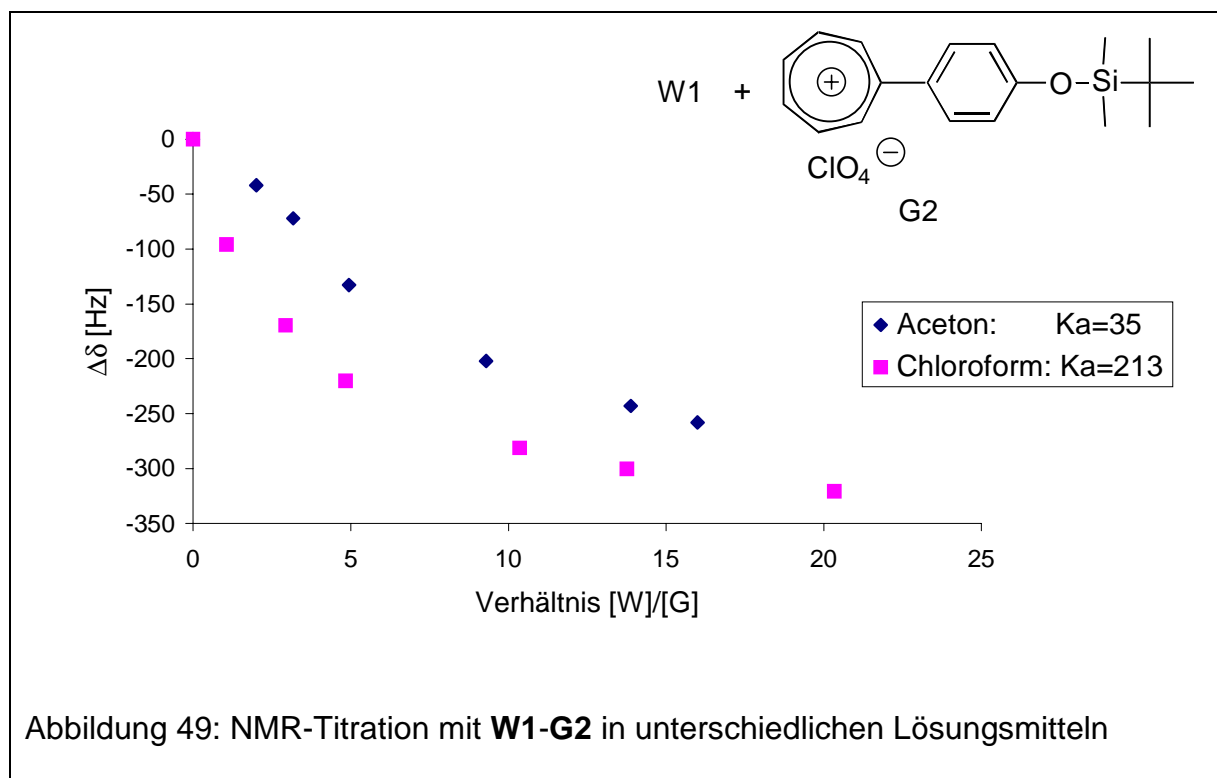
6.5 Einfluß der Lösungsmittelpolarität

Der Einfluß der Solvenspolarität kann durch Messung der gleichen Wirt-Gast-Systeme in unterschiedlichen Lösungsmitteln untersucht werden.

Richtungsabhängige und damit selektivere Coulomb-Wechselwirkungen werden unter Einfluß von polaren Medien vermindert, durch unpolare Medien jedoch erhöht. Bisher bekannte organische Wirt-Gast-Komplexe, in denen geladene Zentren π -Elektronensystemen gegenüberstehen, sind in polarisierbaren Solventien weit schwächere Komplexe als die entsprechenden Gasphasen-Assoziate. Eine Stabilisierung erfolgt jedoch durch elektrostatische und Dipol-induzierte Anteile⁷.

Für die Überprüfung dieses Sachverhalts wird das System **W1-G2** in dem relativ unpolaren Lösungsmittel Chloroform und in dem wesentlich polareren Lösungsmittel Aceton einer NMR-Titration unterworfen.

In Abbildung 49 sind die unterschiedlichen Kurvenverläufe und die damit verbundenen unterschiedlich starken Wechselwirkungen zu erkennen.



In Chloroform wird eine 6fach stärkere Komplexbildungskonstante als in Aceton gemessen. Chloroform besitzt eine empirisch ermittelte Solventpolarität $E_T(30)$ (kcal/mol) von 39,1 und Aceton von 42,2⁸³. Eine stärkere Polarität des Lösungsmittels geht somit mit einer Destabilisierung des Komplexes einher. Unter der Annahme, daß es nur zu einer Komplexbildung kommen kann, wenn sowohl Wirt als auch Gast jeweils seine Solvenshülle abstreift, wird in polaren Lösungsmitteln die Dominanz einer Kation- π -Wechselwirkung gegenüber einer Solvatisierung unterdrückt.

Somit kann für dieses System ebenfalls eine Verringerung von Coulomb-Wechselwirkungen in polaren Medien bestätigt werden.

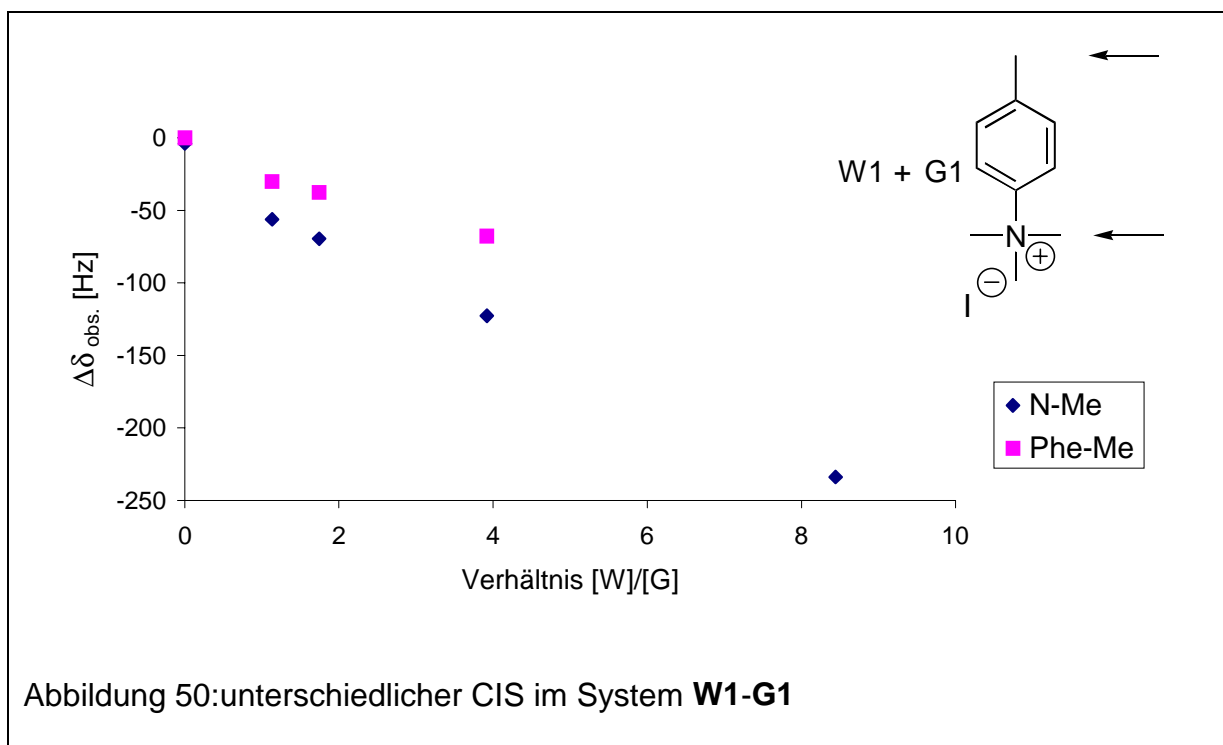
6.6 Orientierung des Gastes im Komplex

Bei allen Komplexen ist eine Hochfeldverschiebung der ^1H -NMR-Signale der Kationen zu beobachten. Die größte induzierte Hochfeldverschiebung erfolgt bei Ammoniumsalzen meist an den CH-Protonen, die sich vicinal zur positiven Ladung befinden.

Anhand der CIS-Werte für die einzelnen Signale des Gastes **G1** läßt sich die Orientierung und vertikale Beweglichkeit des Gastes in Komplexen deuten. Besonders die isolierte Lage der beiden Methylgruppen im Gast **G1**, die sehr gut mittels ^1H -NMR-Spektroskopie zu beobachten ist, erleichtern eine Zuordnung.

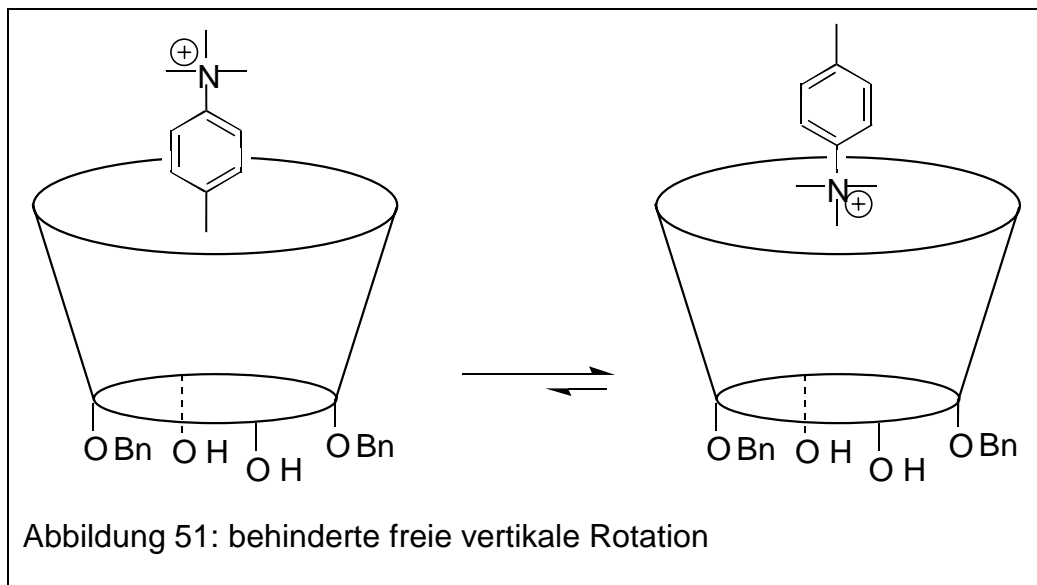
In Abbildung 50 sind die unterschiedlich starken Differenzen der chemischen Verschiebungen der beiden Methylsignale dargestellt.

Die chemischen Verschiebungen verdeutlichen, daß ein enger Kontakt zwischen dem polaren Kopf und dem π -System des Wirtes bestehen muß. Die hier beobachteten Signalverschiebungen (CIS) beruhen hauptsächlich auf Anisotropieeffekten, die durch die aromatischen Bausteine des Wirtes ermöglicht werden.



Da diese Effekte räumlich differieren, kann durch die Höhe und das Vorzeichen der Verschiebung eine Vorzugsorientierung des Gastes im Calixarenkelch festgestellt werden.

Aufgrund des größeren CIS am polareren Kopf des Gastmoleküls **G1** ist anzunehmen, daß eine freie vertikale Rotation des Gastes nicht mehr möglich ist bzw. eine Komplexierung mit der polareren Seite des Moleküls bevorzugt erfolgt (Abbildung 51).



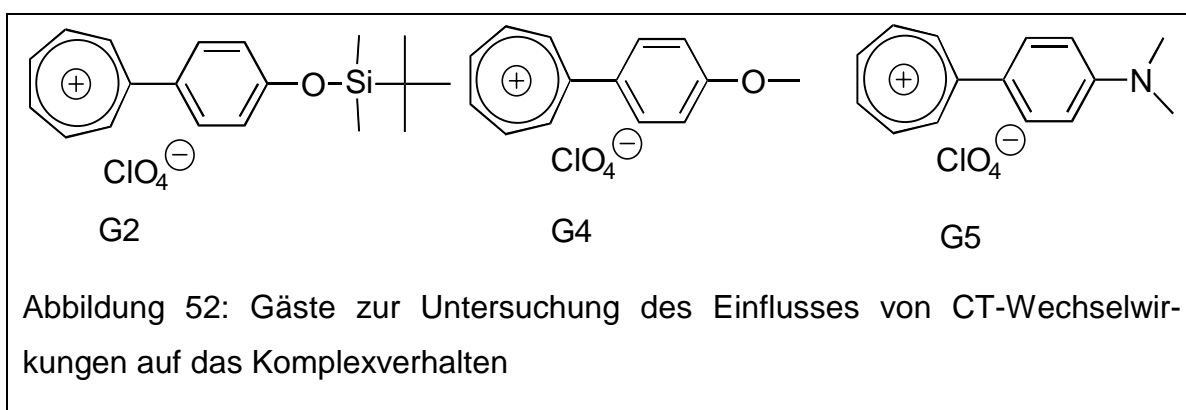
6.7 Einfluß der Beschaffenheit des Gastes auf das Komplexierungsverhalten

Im folgenden Kapitel werden die Eigenschaften der unterschiedlichen Gastmoleküle auf deren Komplexierungsverhalten untersucht. Die Diskussion basiert auf den entsprechenden Komplexbildungskonstanten und der daraus ermittelten freien Enthalpie. Somit werden insbesondere Enthalpieänderungen unter der Annahme eines ähnlichen Entropieterms ($T\Delta S$) betrachtet.

Die untersuchten Gastmoleküle sind in der Lage, CT-Wechselwirkungen einzugehen. CT-Komplexe werden durch Übergang von Elektronen aus hochliegenden besetzten Molekülorbitalen in niedrig liegende unbesetzte stabilisiert⁸⁴. Die Stärke dieser Wechselwirkung kann mittels der Redoxpotentiale des Donators und des Akzeptors mit folgender Formel abgeschätzt werden:

$$\Delta E = E_{\text{ox}} - E_{\text{red}}$$

Um den Einfluß der CT-Wechselwirkung in diesen Wirt-Gast-Komplexen zu untersuchen, werden sterisch ähnliche Gäste, die ein unterschiedliches Reduktionspotential aufweisen, miteinander verglichen. Die Gäste **G2**, **G4** und **G5** stellen für diese Untersuchung geeignete Komplexpartner dar (Abbildung 52).



Wenn CT-Wechselwirkungen einen großen Einfluß auf das Komplexverhalten besitzen, muß in einem Komplex mit **W1** als Wirt der Gast **G4** eine größere Komplexbildungskonstante aufweisen als der Gast **G5**. Die jeweiligen Redoxpotentiale und die Ergebnisse der NMR-Titration sind in Tabelle 5 wiedergegeben.

Die freie Enthalpie zur Komplexbildung wird über folgende Gleichung berechnet:

$$\Delta G = -RT \ln K_a$$

Wirt	Gast	Lösungsmittel	K_a [l/mol]	$-\Delta G$ [kcal/mol]	Peakpotential [V] (SCE, MeCN, Pt, 25)
W1	G2	CDCl ₃	213	3,2	-0,39
W1	G4	CDCl ₃	95	2,7	-0,40
W1	G5	CDCl ₃	100	2,7	-0,52

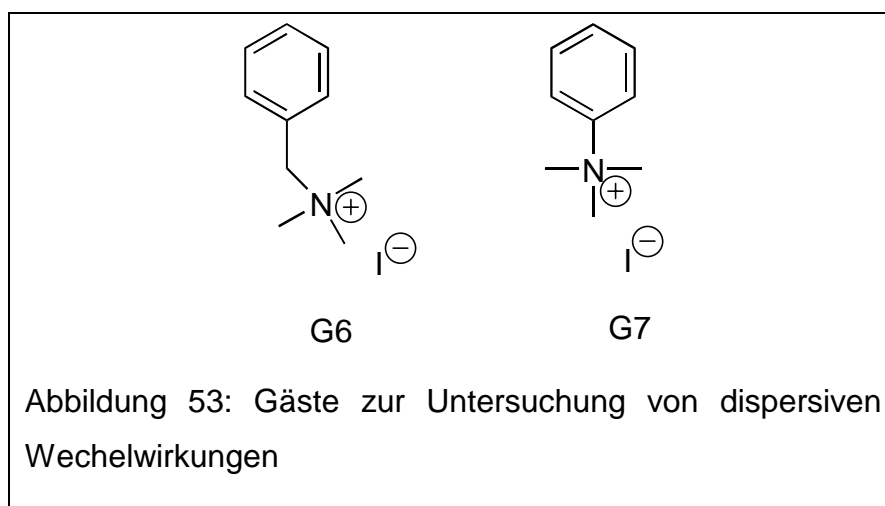
Tabelle 5: Einfluß von CT-Wechselwirkungen auf das Komplexverhalten

Obwohl die Reduktionspotentiale für die Gäste **G4** und **G5** unterschiedlich sind, liegen die Komplexbildungskonstanten der gemessenen Systeme sehr dicht beieinander und können keinen Trend aufzeigen. Eine Verdoppelung der Komplexbildungskonstanten im System **W1-G2** im Vergleich zum System **W1-G4** kann bei ähnlichen Reduktionspotentialen der Gäste nicht auf eine CT-Wechselwirkung zurückgeführt werden.

CT-Wechselwirkungen spielen in den untersuchten Wirt-Gast-Komplexen nur eine untergeordnete Rolle. Offensichtlich überwiegen induzierte Wechselwirkungen in den betrachteten Systemen, was auch SCHNEIDER et al. für viele Wirt-Gast-Systeme in nichtwässrigen Medien⁷ gefunden hat.

Zu den dispersiven Wechselwirkungen zählen π - π -Stacking-Wechselwirkungen, die einen Komplex stabilisieren können. Durch momentan auftretende, fluktuierende Dipole auch unpolarer Bindungen bewirken eine Attraktion der Moleküle, wenn der Kontaktabstand zwischen Wirt und Gast gering genug ist. Diese Wechselwirkung leistet einen geringen Beitrag zur Selektivität der molekularen Erkennung.

Areneinheiten im Gastmolekül sollten daher eine Stabilisierung des Komplexes ermöglichen, wenn sie einen möglichst engen Kontakt mit dem π -System des Wirtes aufnehmen können. Die Gäste **G10** und **G11** besitzen Areneinheiten, die unterschiedlich weit von der positiven Ladung entfernt vorliegen (Abbildung 53). Die Ergebnisse der NMR-Titrations mit dem Wirt **W1** sind in Tabelle 6 wiedergegeben.

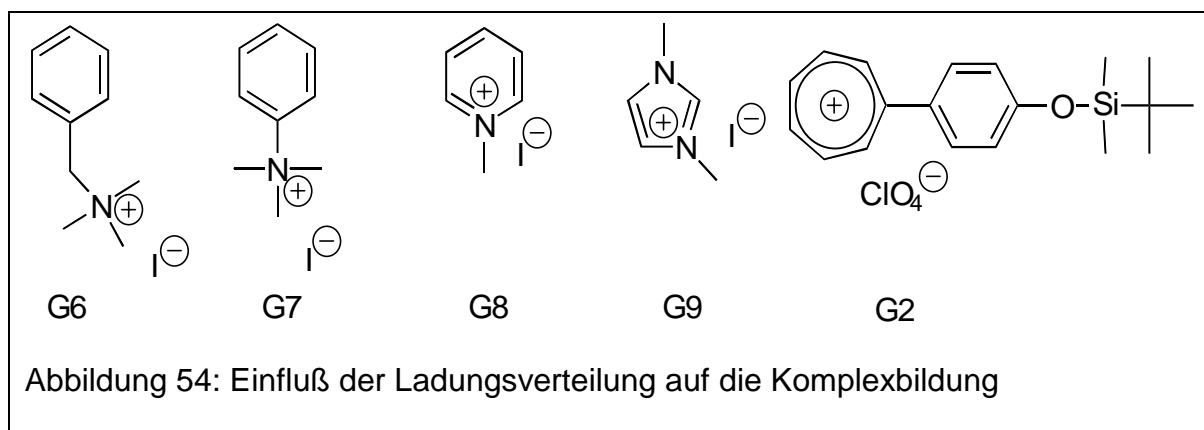


Wirt	Gast	Lösungsmittel	K_a [l/mol]	$-\Delta G$ [kcal/mol]
W1	G6	CDCl_3	6	1,1
W1	G7	CDCl_3	28	2,0

Tabelle 6: Ergebnisse der NMR-Titrationsen mit den Systemen **W1-G6** und **W1-G7**

Die bessere Komplexbildung im System **W1-G7** liefert einen Hinweis auf zusätzlich vorhandene π - π -Stacking-Wechselwirkungen, die eine Komplexbildung unterstützen. Durch den verringerten Abstand der Areneinheit zur positiven Ladung im Gastmolekül kann die Areneinheit über einen günstigeren Kontaktabstand besser mit dem π -System des Wirtes wechselwirken.

Die Ladungsverteilung im Gastmolekül kann für eine erfolgreiche Komplexbildung einen zusätzlichen Einfluß ausüben. Untersucht wurden in Wirt-Gast-Systemen mit dem Wirt **W1** sowohl eher „harte“ Ammonium- als auch „weiche“ Iminiumionen. Die untersuchten Gastmoleküle sind in Abbildung 54 wiedergegeben.



In den Gastmolekülen **G6**, **G7**, **G8** und **G9** erfolgt eine stetige Stabilisierung der positiven Ladung bis hin zur völligen Delokalisation. Die Werte der Komplexbildungskonstanten und der freien Enthalpie sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Wirt	Gast	Lösungsmittel	K_a [l/mol]	$-\Delta G$ [kcal/mol]
W1	G2	CDCl_3	213	3,2
W1	G9	CDCl_3	93	2,7
W1	G8	CDCl_3	82	2,6
W1	G7	CDCl_3	28	2,0
W1	G6	CDCl_3	6	1,1

Tabelle 7: Einfluß der Ladungsverteilung auf das Komplexverhalten

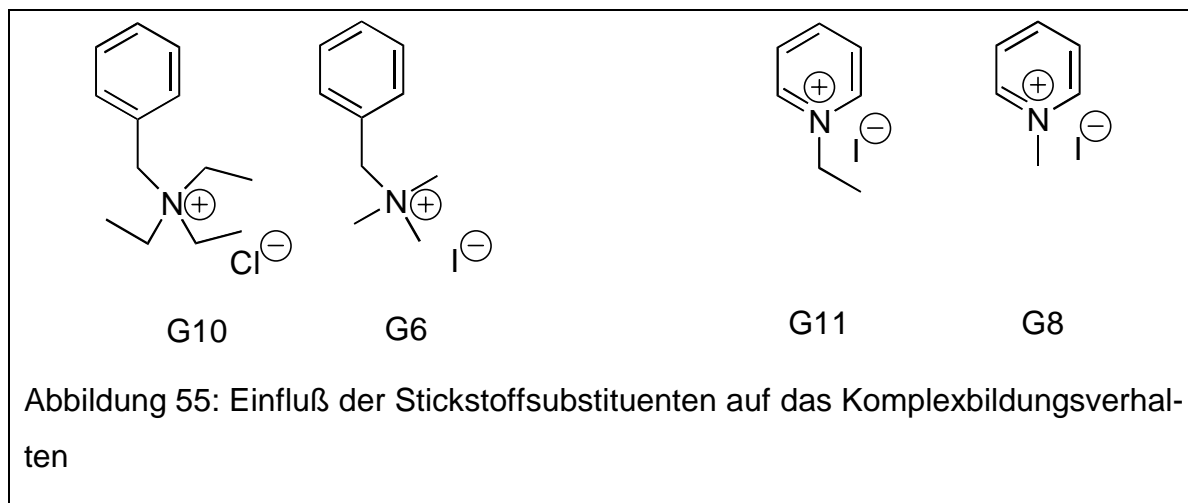
Dabei zeigt sich, daß eine Komplexierung mit dem Wirt **W1** bevorzugt mit weicheren organischen Kationen erfolgt. Die kleinsten Komplexbildungskonstanten wurden in dieser Versuchsreihe mit dem „harten“ Gastmolekül **G6** erzielt. Diese Ergebnisse legen nahe, daß das Wirtmolekül selbst ebenfalls als „weiches“ Donatormolekül einzustufen ist.

Der Übergang vom Ammonium- zum Iminiumion stellt eine Vergrößerung des wechselwirkenden Bereiches dar. Die Kontaktfläche, die mit dem Wirt in Wechselwirkung treten, kann wird somit erhöht, was durch eine höhere Komplexbildungskonstante zum Ausdruck gebracht wird.

Im Gastmolekül **G9** ist die positive Ladung durch Mesomerie noch stärker als im Gastmolekül **G8** über das gesamte Molekül verteilt. Neben der Vergrößerung der Kontaktfläche liegt im Gastmolekül **G9** eine gleichmäßigere Ladungsverteilung vor, was mit einer Steigerung der Komplexbildungsfähigkeit einhergeht.

Die positive Ladung ist im Gastmolekül **G2** über einen noch größeren Bereich verteilt. Diese Vergrößerung des Bereiches, der mit dem Wirt wechselwirken kann, führt zu einer drastischen Erhöhung der Komplexbildung. Diese Ergebnisse zeigen, daß positive Partialladungen, die möglichst über einen großen Bereich delokalisiert sind, sehr gut mit dem Wirt **W1** in Wechselwirkung treten können.

Durch unterschiedliche Substituenten am Stickstoffatom kann eine Aussage über die Dominanz der Kation- π -Wechselwirkung gemacht werden. Sterisch anspruchsvollere Substituenten schirmen einerseits die positive Ladung ab und können andererseits eine Annäherung an den Wirt erschweren, wodurch eine Erniedrigung der Komplexbildungskonstante zu erwarten ist. Die zu vergleichenden Ammonium- und Iminiumsalze sind in Abbildung 55 wiedergegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 aufgeführt.



Wirt	Gast	Lösungsmittel	K_a [l/mol]	$-\Delta G$ [kcal/mol]
W1	G11	CDCl_3	119	2,8
W1	G8	CDCl_3	82	2,6
W1	G10	CDCl_3	27	2,0
W1	G6	CDCl_3	6	1,1

Tabelle 8: Ergebnis der NMR-Titrations von Wirt **W1** mit den Gastmolekülen aus Abbildung 55

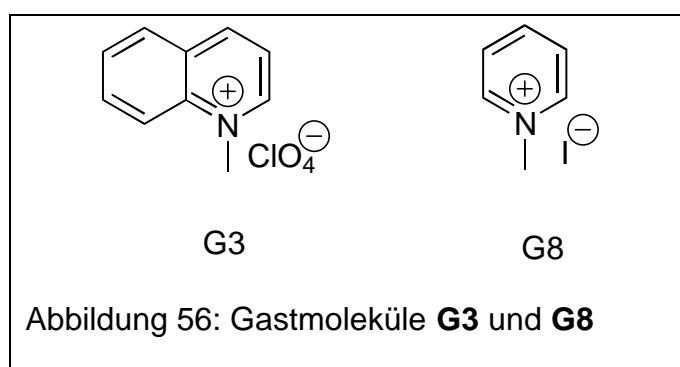
Die Ergebnisse in Tabelle 8 belegen wiederum die bessere Komplexbildungsfähigkeit der Iminiumsalze gegenüber den Ammoniumsalzen mit dem Wirt **W1**. In beiden Molekülgruppen führt die Substitution der Methylgruppen durch Ethylgruppen zu einer Erhöhung der Komplexbildungskonstanten.

Die Erhöhung fällt in den verglichenen Iminiumsalzen geringer aus als bei den Ammoniumsalzen, was damit zu erklären ist, daß in Iminiumsalzen die positive Ladung über einen größeren Bereich delokalisiert und damit der Einfluß der Stickstoffsubstituenten geringer ausgeprägt ist.

In dem Ammoniumsalz **G10** kann keine Delokalisierung der positiven Ladung erfolgen. Die lokalisierte positive Ladung wird durch die Ethylgruppen sterisch abgeschirmt und bestimmt somit wesentlich stärker die Eigenschaft des Salzes. Eine drastische Erhöhung der Komplexbildungskonstante ist zu verzeichnen.

Die Erhöhung belegt, daß die Kation- π -Wechselwirkung nicht die einzig dominierende Wechselwirkung im Wirt-Gast-Komplex ist. Insbesondere bei Ammoniumsalzen, die eher kleine Komplexbildungskonstanten aufweisen, ist die Kation- π -Wechselwirkung keine entscheidende Größe. Vielmehr überwiegen auch hier von der Waals-Wechselwirkungen. SCHNEIDER⁷ beschreibt, daß Wirt-Gast-Systeme, in denen geladene Zentren π -Elektronensystemen gegenüberstehen, weit schwächere Komplexe in polarisierbaren Lösungsmitteln bilden als die entsprechenden Gasphasen-Assoziate, was auch auf dieses System übertragen werden kann.

Die bisherigen Untersuchungen zeigen, daß Wirt-Gast-Komplexe mit dem Wirt **W1** dann eine besonders gute Komplexierung ermöglichen, wenn ein Iminiumsalz als Gastmolekül eingesetzt wird, das die positive Ladung über einen großen Bereich verteilt und zusätzlich aromatische Einheiten enthält. Ein Vergleich der Komplexmoleküle aus Abbildung 56 verstärkt diese Annahme (Tabelle 9).



Wirt	Gast	Lösungsmittel	K_a [l/mol]	$-\Delta G$ [kcal/mol]
W1	G3	CDCl_3	223	3,2
W1	G8	CDCl_3	82	2,6

Tabelle 9: Ergebnisse der NMR-Titration von **W1** mit den Gastmolekülen aus Abbildung 56

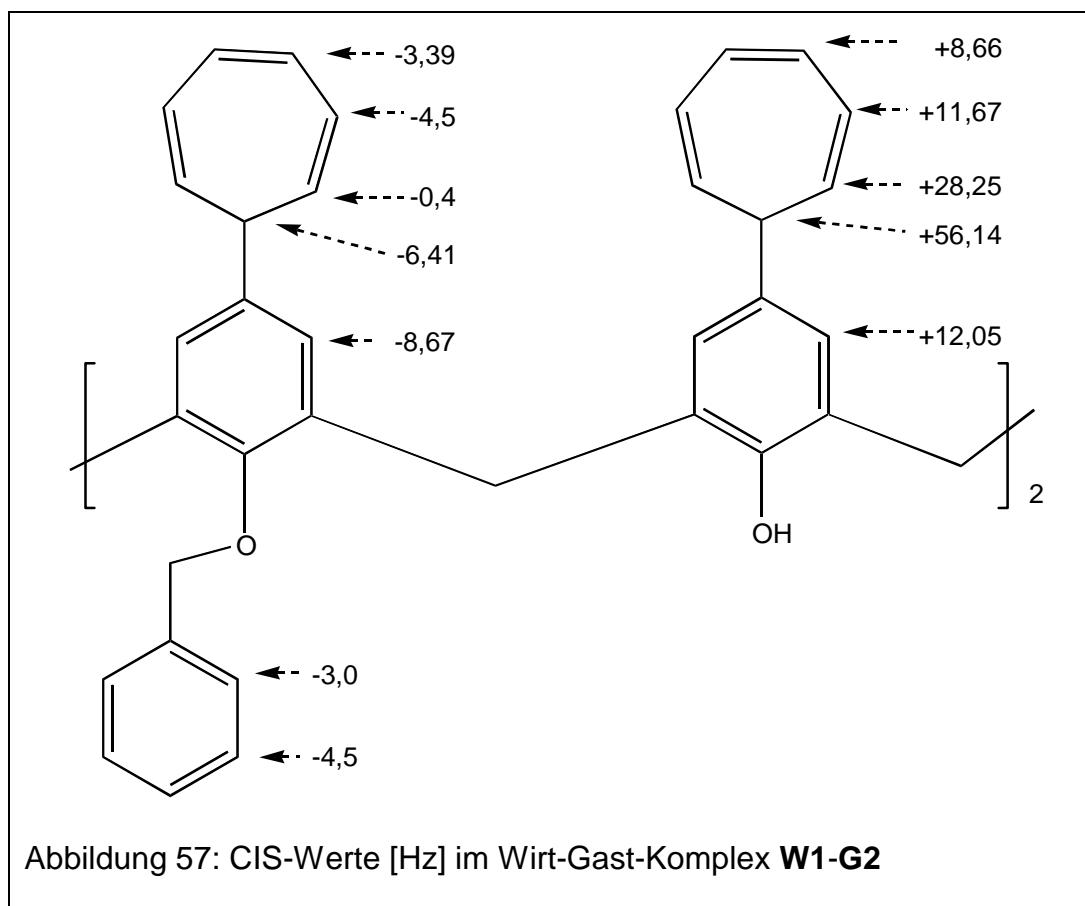
Der Wirt **W1** ist in der Lage, das relativ große Gastmolekül **G3** zu komplexieren. Das Gastmolekül **G3** besitzt eine wesentlich größere Kontaktfläche als das Gastmolekül **G8**, wobei die positive Ladung über einen sehr großen Bereich delokalisiert ist. Das große aromatische System in **G3** trägt ebenfalls zur Stabilisierung bei.

Die verschiedenen organischen Gastmoleküle haben durch ihr unterschiedliches Komplexverhalten aufgezeigt, daß mehrere Kräfte in Wirt-Gast-Komplexen mit dem Wirt **W1** wechselwirken. Neben Kation- π -Wechselwirkungen sind induzierte Wechselwirkungen dominierend. CT-Wechselwirkungen spielen eine untergeordnete Rolle.

6.8 Orientierung im Wirt-Gast-Komplex W1-G2

Neben dem Austausch vertikaler Positionen des Gastes im Komplex kann die horizontale Rotation des Gastes im Kelch des Wirtes stattfinden. Werden aromatische Gastmoleküle mit räumlich differenten Anisotropiekegeln eingesetzt, so kann es, je nach Geschwindigkeit dieses Prozesses, zu unterschiedlichen Signallagenverschiebungen im Wirt kommen. Der eingesetzte Wirt **W1** besitzt zudem zwei unterschiedliche Bausteine, ein verethertes und ein unverethertes Teilsegment. Beide Teilsegmente lassen sich im ^1H -NMR-Spektrum voneinander abgrenzen, so daß der Effekt des Gastes an beiden aufgezeigt werden kann. Bei der überwiegenden Anzahl der eingesetzten Gäste sind die Effekte auf die Signallagen des Wirtes allerdings nur sehr gering, so daß hier offensichtlich eine im Vergleich zur NMR-Zeitskala rasche horizontale Rotation stattfindet.

Im Falle des Gastes **G2** konnten nun erstmalig die Effekte auf die einzelnen Teilsegmente des Wirtes **W1** ermittelt werden. In dem Wirtmolekül wurde sowohl eine Hochfeldverschiebung als auch eine Tieffeldverschiebung festgestellt (Abbildung 57).



Bedingt durch den Anisotropiekegel des aromatischen Gastes kann aufgrund der unterschiedlichen CIS-Effekte eine Vorzugskonformation des Komplexes ermittelt werden. Offensichtlich ist die Wechselwirkung zwischen dem nichtveretherten Teilsystem und dem Gast **G2** dominierend, so daß beide bevorzugt parallel zueinander liegen.

Lage und Vorzeichen der gefundenen Verschiebungen bestätigen zusätzlich das Vorliegen eines endo-Komplexes.

Zur Visualisierung wurde ausgehend von den CIS-Werten mit Hilfe von Kraftfeldrechnungen (MM2) ein Bild des Komplexes erstellt.

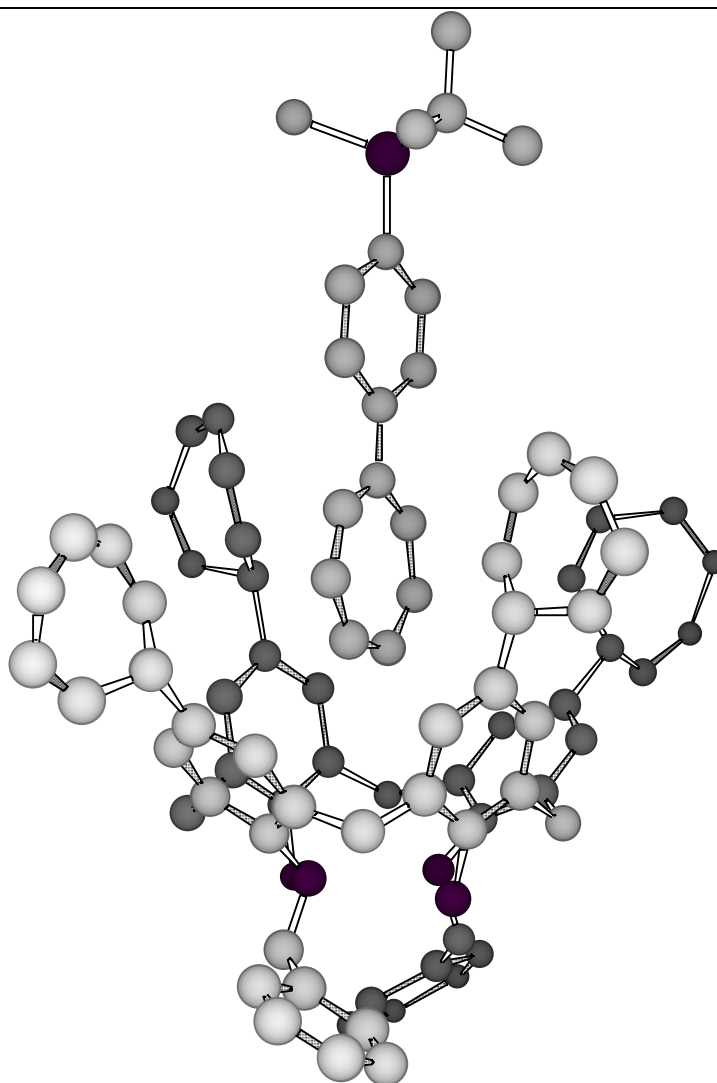


Abbildung 58: MM2-Berechnung des Komplex aus **W1-G2**

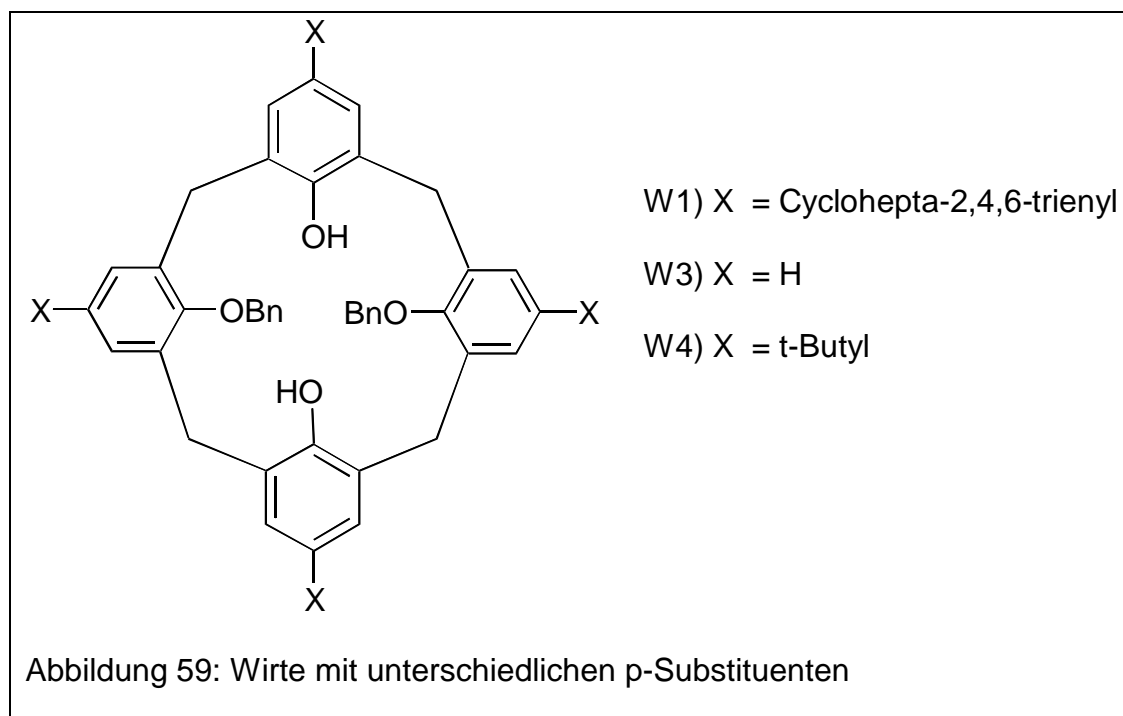
Die Kraftfeldrechnungen und die in Abbildung 58 dargestellte Struktur ergaben ein Energieminimum und korrelieren mit den experimentell gefundenen Daten.

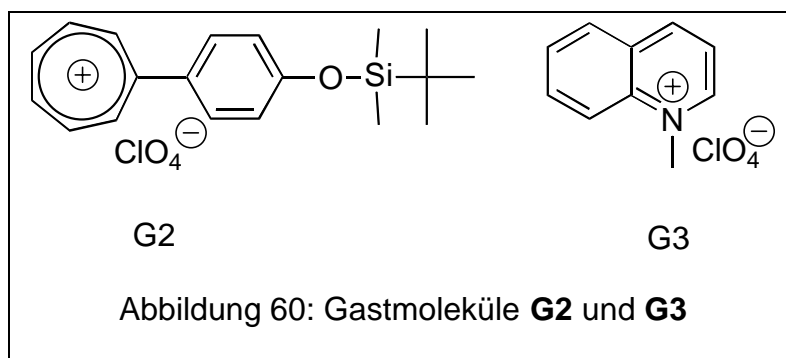
6.9 Einfluß der Funktionalisierung am weiteren Rand auf die Komplexbildung

Das synthetisierte Wirtmolekül **W1** bildet in Chloroform mit vielen organischen Kationen einen Komplex. Die Komplexbildungskonstanten variieren je nach Gast in einem Bereich von 6 bis 223 l/mol. Als Kationen fungieren sowohl Ammonium-, Iminium- als auch Carbeniumsalze. In weiteren Experimenten sollte untersucht werden, welchen Einfluß die Funktionalisierung des Calix[4]aren mit Cycloheptatrien am weiteren Rand hat. Die p-Position im Wirtmolekül kann insbesondere über sterische Einflüsse des Substituenten einen großen Einfluß auf die Zugänglichkeit des Hohlraumes im Wirtmolekül und damit auf die Komplexbildungsfähigkeit und Eignung als Wirtmolekül ausüben.

Verglichen wurden Calix[4]arendersivate, die anstelle der Cycloheptatrieneinheiten in **W1** entweder Wasserstoff **W3**, oder über eine tert-Butylgruppe **W4** verfügen. Die verschiedenen Wirte sind in Abbildung 59 dargestellt.

Unter gleichen Bedingungen wurden mit diesen Wirten NMR-Titrations und den Gastmolekülen **G2** und **G3** (Abbildung 60) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.





Wirt	Gast	K_a [l/mol]	$-\Delta G$ [kcal/mol]
W1	G2	213	3,2
W3		360	3,5
W4		33	2,1
W1	G3	223	3,2
W3		248	3,3
W4		18	1,7

Tabelle 10: Ergebnisse der NMR-Titrations in Chloroform mit Wirten, die unterschiedliche Substituenten in der p-Position besitzen

Aus Tabelle 10 wird ersichtlich, daß die Substituenten in p-Position einen großen Einfluß auf die Komplexbildung haben. Der Wirt **W4** mit tert-Butylgruppen in der p-Position zeigt im Vergleich die schwächste Komplexierung. Dieser ungünstige Effekt der sperrigen tert-Butylgruppe wurde ebenfalls von SHINKAI et al.⁶⁸ für die Komplexierung von Calix[6]arenderivaten mit Octyltrimethylammoniumbromid in Chloroform beschrieben. Sie führten die schlechten Komplexierungseigenschaften auf störende Wechselwirkungen zwischen den voluminösen tert-Butylgruppen und den Gastmolekülen zurück. In Arbeiten von BÖHMER et al.⁸⁵ konnte dieses Resultat auch auf Calix[5]arenderivate übertragen werden. In den kleineren Calix[4]arenderivaten sollte sich somit der Einfluß der sterisch anspruchsvollen tert-Butylgruppe noch wesentlich stärker bemerkbar machen, was in den vorliegenden Untersuchungen auch belegt wird.

Unter diesem Aspekt ist es verständlich, daß die größten Komplexbildungskonstanten mit **W3** als Wirt erzielt werden konnten, da Calix[4]aren mit seinem relativ kleinen Hohlraum sehr empfindlich als Wirtverbindung in Komplexmessungen auf sperrige und voluminöse Gruppen in p-Stellung reagiert. Wasserstoff hingegen

übt kaum einen sterischen Einfluß aus. Obwohl der Wirt **W3** mit Wasserstoff als p-Substituent gute Komplexierungseigenschaften aufweist, ist er als Wirtmolekül ungeeignet, weil weder thermisch noch photochemisch eine Änderung der Moleküleigenschaften hervorgerufen werden kann. Deshalb blieb dieser für weitere Untersuchungen unberücksichtigt.

In der Wirtverbindung **W1** stellt Cycloheptatrien zwar einen relativ großen Substituenten dar, die Komplexmessungen belegen aber, daß die Komplexierungen in der gleichen Größenordnung liegen wie beim Wirt **W3** mit seinem kleinen Wasserstoffsubstituenten. Möglicherweise wirken in diesem System zwei gegensätzliche Faktoren.

Einerseits stellt die Cycloheptatrienylgruppe eine im Vergleich zum Wasserstoff große und sterisch anspruchsvollere Gruppe dar, die eine Komplexierung aus sterischer Sicht erschweren sollte. Andererseits kann durch den Einbau von Cycloheptatrienylgruppen mittels zusätzlich induzierter Wechselwirkungen eine Komplexbildung begünstigt werden. Kation- π -Wechselwirkungen werden somit nicht nur verstärkt, sondern durch eine Vergrößerung des Kelchs können auch größere Kationen eine Wechselwirkung eingehen.

Nach dem Einbau von Cycloheptatrien in ein makrocyclisches System ist **W1** ein geeigneter Wirt zur Darstellung von supramolekularen Systemen für Komplexierungen von kationischen Komponenten durch nichtkovalente Wechselwirkungen. Durch die Möglichkeit einer Oxidation der Cycloheptatrieneinheiten zum korrespondierenden Tropyliumderivat ist eine Dekomplexierung der supramolekularen Struktur basierend auf elektrostatischen Abstoßungskräften wahrscheinlich. Damit wird eine potentielle Schaltmöglichkeit zum gezielten Komplexieren und Dekomplexieren von kationischen Gastverbindungen eröffnet.

7 Pseudorotaxane und Rotaxane

Rotaxane bestehen aus einer hantelförmigen Komponente und einem oder mehreren makrocyclischen Ringen. Die Enden der hantelförmigen Verbindung enthalten „Stopper“, die groß genug sind, um die makrocyclischen Ringe an einem Verlassen des Systems zu hindern, wodurch eine mechanische Bindung entsteht. Ein [n]Rotaxan ist eine Verbindung, die aus einer hantelförmigen und n-1 makrocyclischen Komponenten aufgebaut ist.

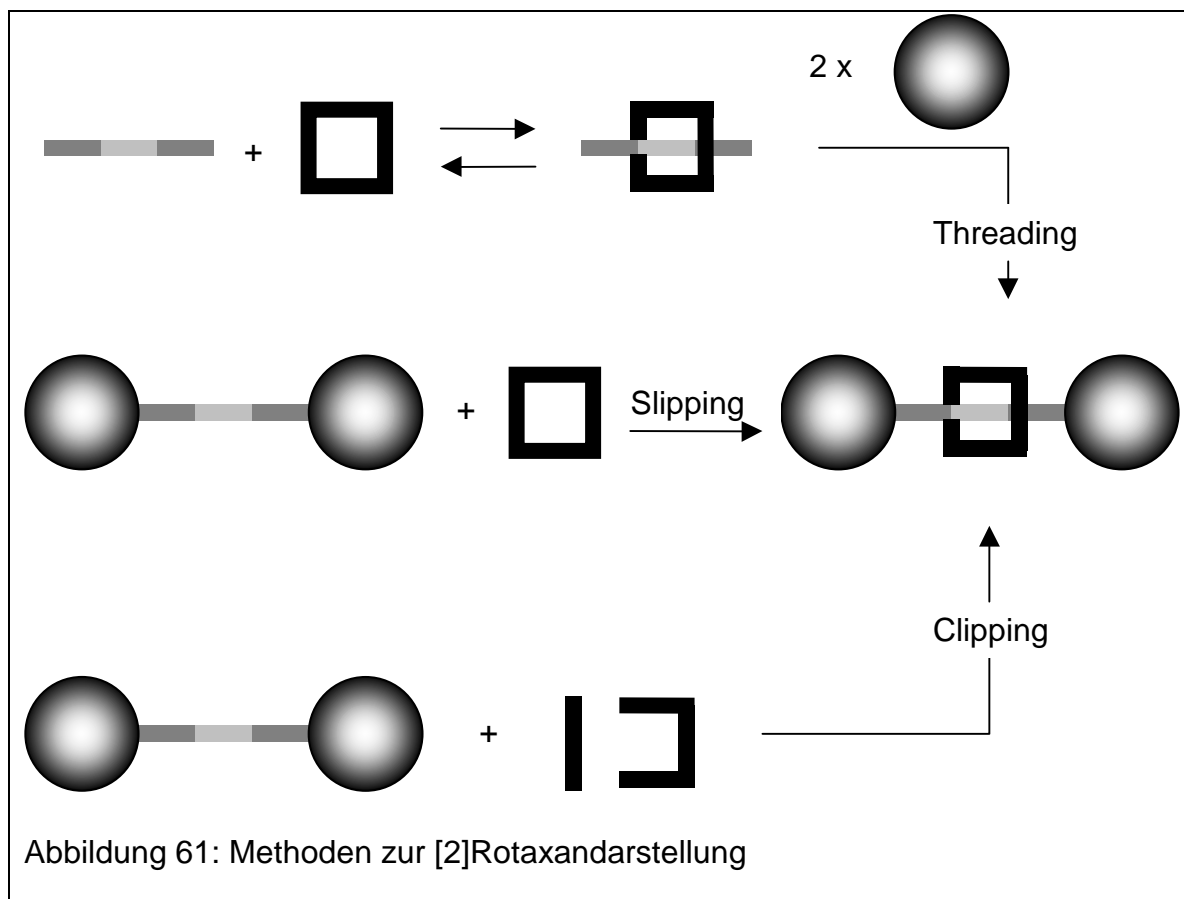
Pseudorotaxane sind supramolekulare Komplexe, die aus einer stabförmigen Verbindung und einer makrocyclischen Verbindung bestehen und derart miteinander wechselwirken, daß ein Auffädeln erfolgt. Mindestens ein endständiger „Stopper“ fehlt, so daß eine Dekomplexierung durch Ausfädeln der makrocyclischen Komponente möglich ist, und somit keine mechanische Bindung besteht. Ein [n]Pseudorotaxan besteht danach aus einer linearen Komponente und n-1 makrocyclischen Verbindungen.

Die ersten [2]Rotaxansynthesen führten 1967 SCHILL et al.⁸⁶ und HARRISON et al.⁸⁷ in mehrstufigen Reaktionen durch. Die Bildung der [2]Rotaxane verlief in einer statistischen Reaktionsführung. Lösungen der cyclischen und der linearen Komponente wurden gemischt, wobei es zu einem kleinen Anteil zur Bildung eines aufgefädelten Systems kam. Nach dem kovalenten Einbau von voluminösen Endgruppen, die ein Ausfädeln verhindern, konnte ein [2]Rotaxan isoliert werden.

Eine alternative Methode zur Darstellung von [2]Rotaxanen erfolgte von SCHILL et al.⁸⁸ durch eine direkte Synthese. In einem „Prärotaxan“ waren die lineare und die cyclische Komponente kovalent miteinander verbunden. Nach Einbau der Stopper wurden die kovalenten Verbindungen, die die lineare und die cyclische Komponente miteinander verbunden hatten gezielt gebrochen, wodurch ein [2]Rotaxan entstand.

Der Nachteil der statistischen Methode ist in der schlechten Ausbeute zu sehen. Die direkte Synthese hingegen ist nur mit einem großen Zeit- und Arbeitsaufwand zu realisieren. Eine Verbesserung der Synthese erfolgte durch Einbeziehung von Aspekten der supramolekularen Chemie. Dabei sind bereits effiziente und in guten Ausbeuten verlaufende Darstellungen von Rotaxanen zu verzeichnen. Als makrocyclische Wirtverbindungen wurden sowohl Cyclodextrine⁸⁹, Kronenether⁹⁰ als auch Cyclophane⁹¹ benutzt. In Wirt-Gast-Komplexen mit linearen Kompo-

nenten können Pseudorotaxanstrukturen mit einer sogenannten „Rad- und Achsengeometrie“ aufgebaut werden. Nach Ausbildung der supramolekularen Struktur, die auf unterschiedlichen Wechselwirkungen basiert, stehen mehrere Möglichkeiten zur Verfügung, um aus den Pseudorotaxanen ein Rotaxan zu generieren. Die geläufigsten Methoden werden als „clipping“, „threading“ und „slipping“ bezeichnet und sind in Abbildung 61 schematisch zusammengefaßt⁹².

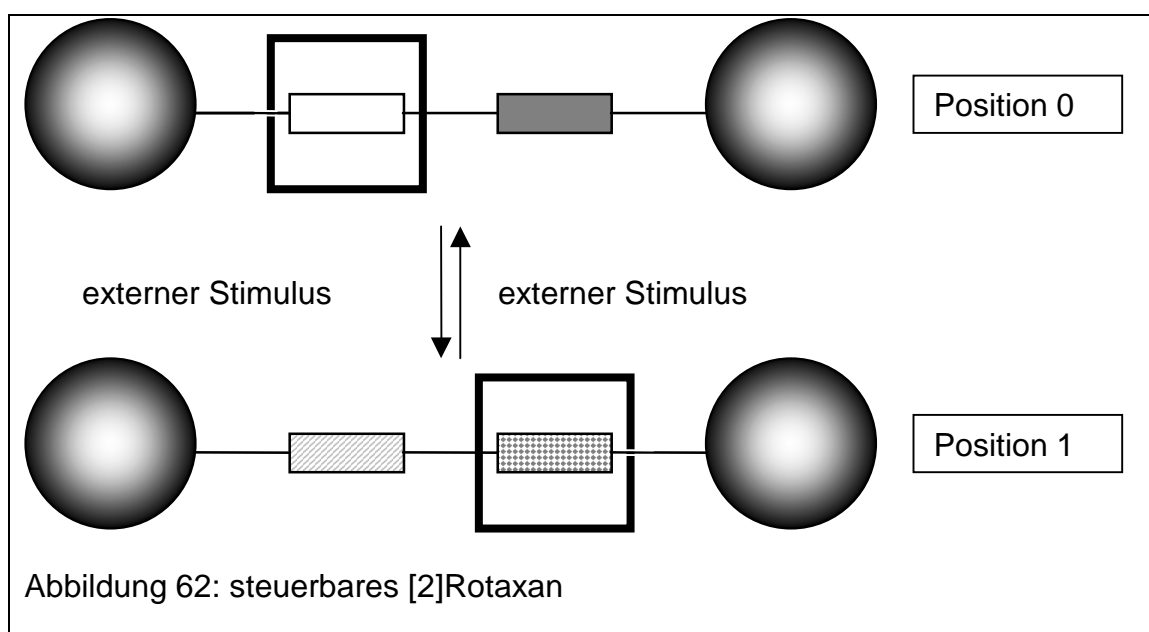


In der „threading“-Methode werden nach Bildung des Wirt-Gast-Komplexes mit „Rad- und Achsengeometrie“ durch kovalente Bindungen die Stopper eingebaut. Wird die makrocyclische Verbindung in Gegenwart der hantelförmigen Komponente gebildet, erfolgt in der „clipping“-Methode durch Wechselwirkung zwischen den Komponenten die Bildung eines Rotaxans. Im Falle der „slipping“-Methode sind sterisch komplementäre makrocyclische Komponenten und Stopper wichtig. Die Umgebungstemperatur reicht nicht aus, um ein Einfädeln zu ermöglichen. Durch dosiertes Zufügen von thermischer Energie kann die makrocyclische Komponente über den Stopper gleiten und befindet sich anschließend in einer thermodynamischen Falle, da die Energie für ein Ausfädeln nicht mehr ausreicht.

In weiteren Methoden zur Darstellung von Rotaxanen werden templateunterstützte Strategien genutzt. Beispielsweise verwendet SAUVAGE et al.⁹³ Kupfer(I), um über dessen tetraedrale Koordination Phenanthrolineinheiten in der makrocyclischen Komponente und im Faden zu koordinieren.

Werden im molekularen Faden zwei identische Struktureinheiten eingebaut, die eine Wechselwirkung mit dem makrocyclischen System ausüben, kann es zu einer Bewegung des Makrocyclus kommen. Es entsteht ein molekularer „shuttle“, indem der Makrocyclus zwischen den identischen Einheiten hin- und herpendelt.

Um eine gezielte Bewegung des Makrocyclus zwischen den beiden Stationen zu erreichen, müssen zwei unterschiedliche Einheiten in den molekularen Faden eingebaut werden, wie es in Abbildung 62 dargestellt ist. Die thermodynamische Position 0 ist dadurch gekennzeichnet, daß der Makrocyclus an der nichtausgefüllten Position lokalisiert ist. Durch einen äußeren Stimulus ändern sich die Eigenschaften der Struktureinheiten im molekularen Faden derart, daß der Makrocyclus an der ehemals ausgefüllten Struktureinheit lokalisiert ist und eine Position 1 eingenommen wird. Nach einem weiteren externen Stimulus verändern sich die Struktureinheiten in ihren Eigenschaften wieder derart, daß erneut die Position 0 besetzt wird. Auf diese Weise könnte im Idealfall ein binärer Schalter auf molekularer Ebene erstellt werden. Durch unterschiedliche spektroskopische Wechselwirkungen in der Position 0 und 1 kann eine Verbindung mit der Außenwelt erstellt werden, die zu einem Computer auf molekularer Ebene führen könnte.

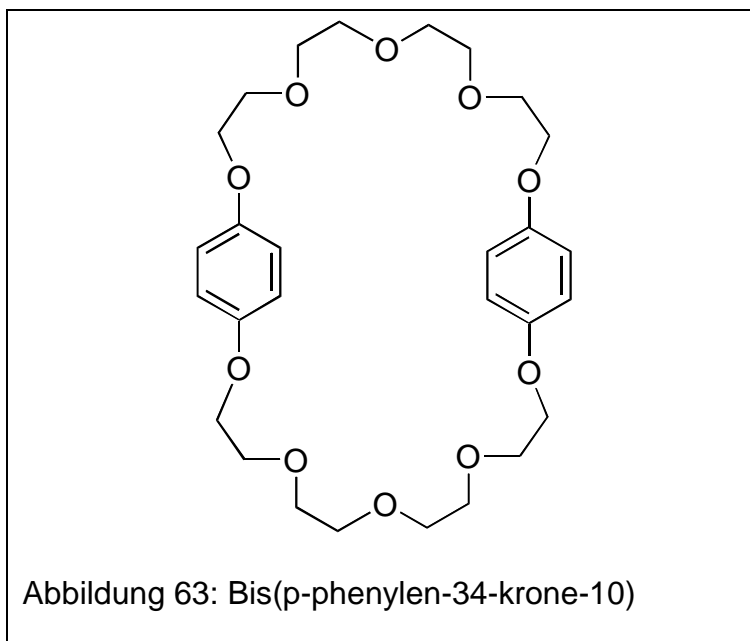


Cycloheptatrien bietet sich als funktionelle Einheit an, die durch einen externen Stimulus eine Eigenschaftsänderung erfährt. Nach dessen Einbau in den molekularen Faden kann es als Donatoreinheit fungieren und mit einem makrocyclischen Akzeptormolekül wechselwirken. Durch Transformation des Cycloheptatriens in das korrespondierende Tropyliumsystem liegt ein potentiell Akzeptormolekül vor, das mit einem makrocyclischen Donatormolekül wechselwirken kann. Der makrocyclische Ring muß eine ausreichende Größe besitzen, um über den molekularen Faden gleiten zu können. Komplexierungen von Tropyliumionen mit makrocyclischen Donatoreinheiten sind in der Literatur bereits untersucht worden. LÄMSA et al.⁹⁴ konnten zeigen, daß mindestens ein Kronenether der Größe von Dibenzo-30-krone-10 notwendig ist, um ein Tropyliumion mit einem Durchmesser von 0,79 nm im Inneren komplexieren zu können. Kleinere Kronenether komplexieren Tropylium nicht mehr im Inneren ihrer Kavität. Dibenzo-24-Krone-8 stellt die kleinste Kavität dar, die ein Tropyliumion einschließen kann, was mittels Röntgenstrukturanalyse festgestellt worden ist⁹⁵.

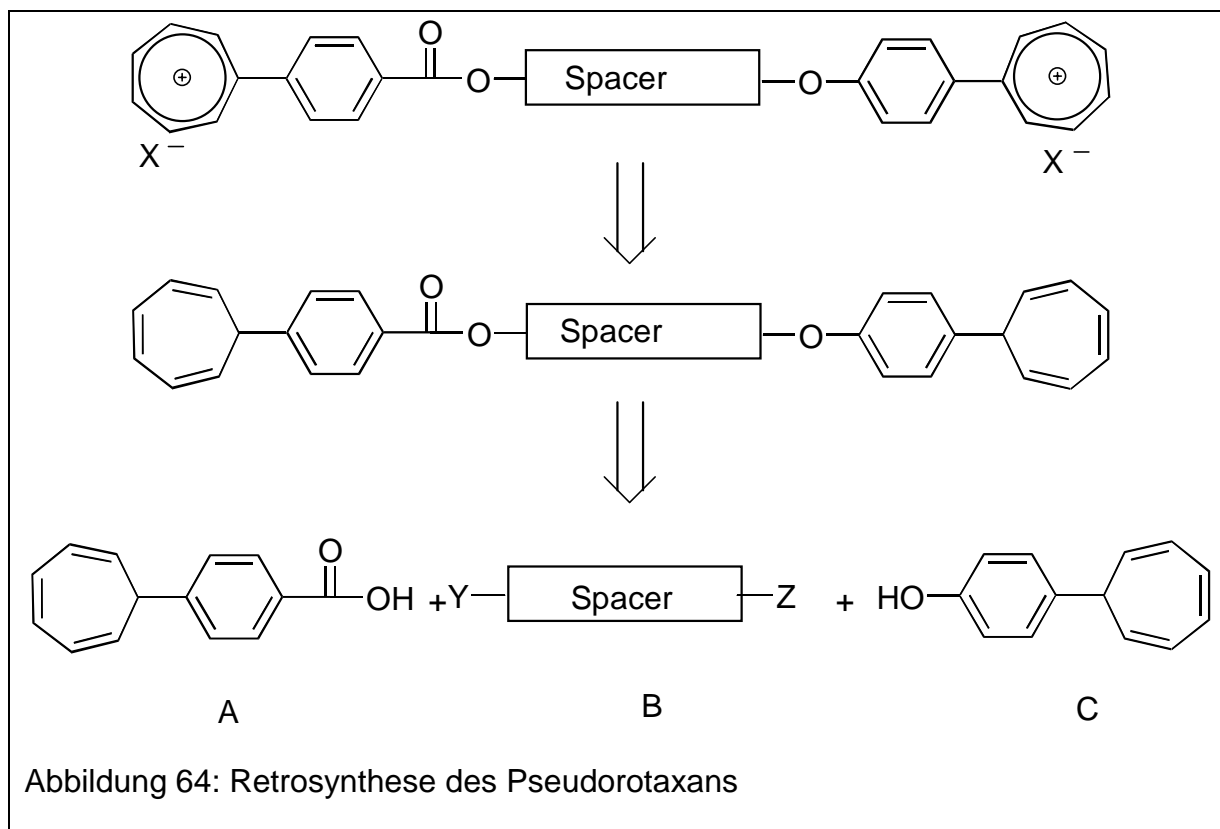
Daher empfiehlt es sich, das Tropyliumion als Akzeptorkomponente in den molekularen Faden zu integrieren und ein makrocyclisches System als Donator zu verwenden.

Abgesehen von einer ausreichenden Größe für die Komplexierung von Tropyliumionen, sollte der makrocyclische Ring neben Polyetherfunktionen auch aromatische Einheiten besitzen. Benzolsubstituierte Kronenether zeigen eine erhöhte Stabilität im Komplex mit Tropyliumionen. Die Kronenether zeichnen sich neben n-auch durch π -Donatorstellen aus, die mit der Akzeptormoleküleinheit Tropylium wechselwirken können. Die stärksten Wechselwirkungen stellen demnach π - π -Stacking und Kation- π -Wechselwirkungen zwischen den benzolderivatisierten Kronenethern und dem aromatischen Gast dar⁹⁶.

Der Kronenether Bis(p-phenylen-34-krone-10)⁹⁷ (BPP34C10) in Abbildung 63 als benzolsubstituiertes makrocyclisches Donatormolekül sollte in der Lage sein, im Inneren eine Tropyliumeinheit zu komplexieren. Neben seiner ausreichenden Größe sind unterschiedliche Donatoreinheiten vorhanden. Es sind sowohl „weichere“ Donatoreinheiten in Form von Benzoleinheiten als auch Polyglykolketten enthalten, die als eher „harte“ Donatorstellen einzustufen sind.

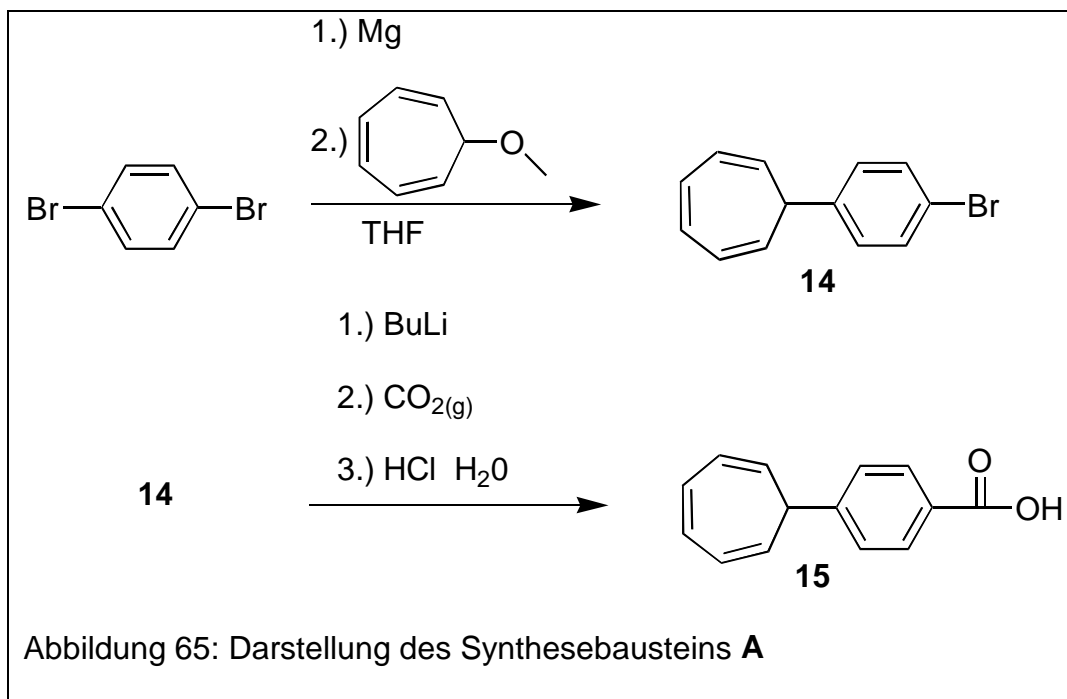


Eine gezielte Schaltung kann in einem Rotaxan nur dann erfolgen, wenn zwei unterschiedlich starke Akzeptorstellen im molekularen Faden vorhanden sind. Wenn Tropyliumeinheiten mit Bis(p-phenylene-34-Krone-10) als makrocyclisches Donatormolekül wechselwirken sollen, dann müssen diese eine ungleiche Akzeptorstärke aufweisen. Unterschiedlich substituierte Aryltropyliumeinheiten eignen sich besonders gut zur gezielten Variation der Akzeptorstärke. Werden die Aryltropyliumeinheiten über eine Ether- bzw. Esterfunktion in den molekularen Faden eingebaut, so sollten solche unterschiedlichen Tropyliumeinheiten zu generieren sein, wobei die veretherte Aryltropyliumeinheit den schwächeren Akzeptor darstellt. Diese Überlegungen führen zu folgendem retrosynthetischen Konzept (Abbildung 64).

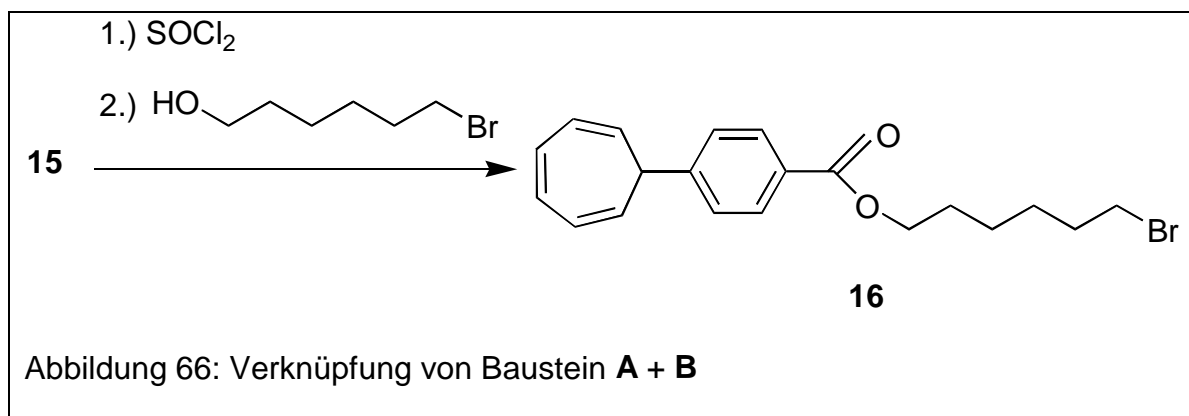


7.1 Synthese des molekularen Fadens

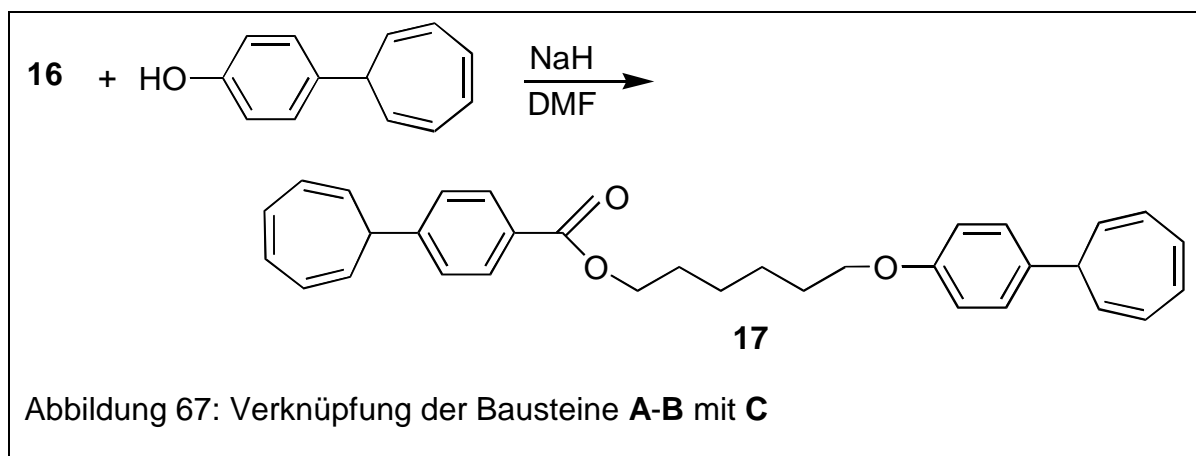
Die Darstellung des Bausteins **A** 4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)benzoesäure **15** verlief in Anlehnung an Literaturvorschriften^{98,44}. Ausgehend von 1,4-Dibrombenzol erfolgt nach Grignardierung und Umsetzung mit 7-Methoxycycloheptatrien die Darstellung von 1-Brom-4-(cyclohepta-2,4,6-trienyl)benzol **14**. Nach Aufarbeitung schließt sich eine säulenchromatographische Reinigung an, wodurch **14** isomerenrein darstellbar ist. Das in guten Ausbeuten gebildete Produkt **14** wird mit einer n-Butyl-lithiumlösung einem Metall-Halogen austausch unterzogen und anschließend durch Einleiten von Kohlendioxid zum Produkt **15** umgesetzt (Abbildung 65).



Als Spacer wird 6-Bromhexan-1-ol verwendet (Baustein **B**). Nach Überführung von **15** in das entsprechende Säurechlorid werden Baustein **A** und **B** durch eine Veresterung verknüpft (Abbildung 66).

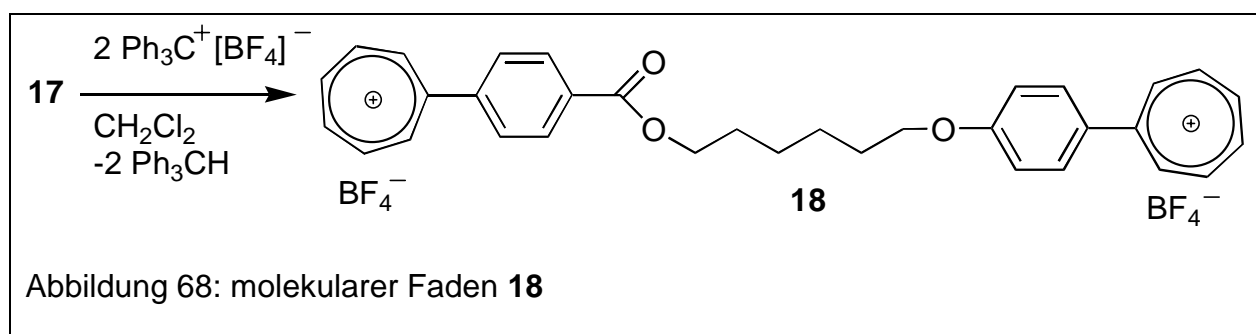


Die Anknüpfung des Synthesebausteins **C** 4-(Cycloheptatrienyl)phenol, das nicht isomerenrein vorliegt, erfolgte durch eine Veretherung in DMF unter Verwendung von Natriumhydrid als Base (Abbildung 67). Die Ausbeute dieser Reaktion lag bei 27 %, wobei auch Variationen der Reaktionsbedingungen diese nicht erhöhen konnten.



Zwei aromatische AA'XX'-Systeme im ^1H -NMR belegen die Bildung eines Moleküls mit zwei in p-Stellung substituierten Aromaten. Zusätzlich sind im Protonenspektrum die Signallagen der Methylengruppen in Nachbarstellung zur Ester- und Etherfunktion gut zu erkennen.

Zur Darstellung des molekularen Fadens, der mit einem makrocyclischen Donatorsystem wechselwirken kann, erfolgt eine Oxidation der Cycloheptatrieneinheiten zum korrespondierenden Tropyliumsystem durch die DAUBEN-Reaktion⁵¹. Das durch die Oxidation mit Triphenylmethyltetrafluoroborat in Dichlormethan generierte 4-Cycloheptatrienylum-benzoesäure-6-(4-cycloheptatrienylum-phenoxy)-hexylester-bis(tetrafluoroborat) **18** ist ein orangebrauner Feststoff (Abbildung 68). Über alle Reaktionsstufen ist der molekulare Faden in einer Ausbeute von 3 % zu erhalten.



Die Oxidation zum Tropyliumsalz geht mit einer starken Tieffeldverschiebung der Protonensignale am Siebenring im Vergleich zum Cycloheptatrien einher. So befinden sich die Signallagen der α -Protonen der Esteraryltropyliumeinheit nun bei 9,35 ppm und die der α -Protonen der Etheraryltropyliumeinheit bei 9,23 ppm.

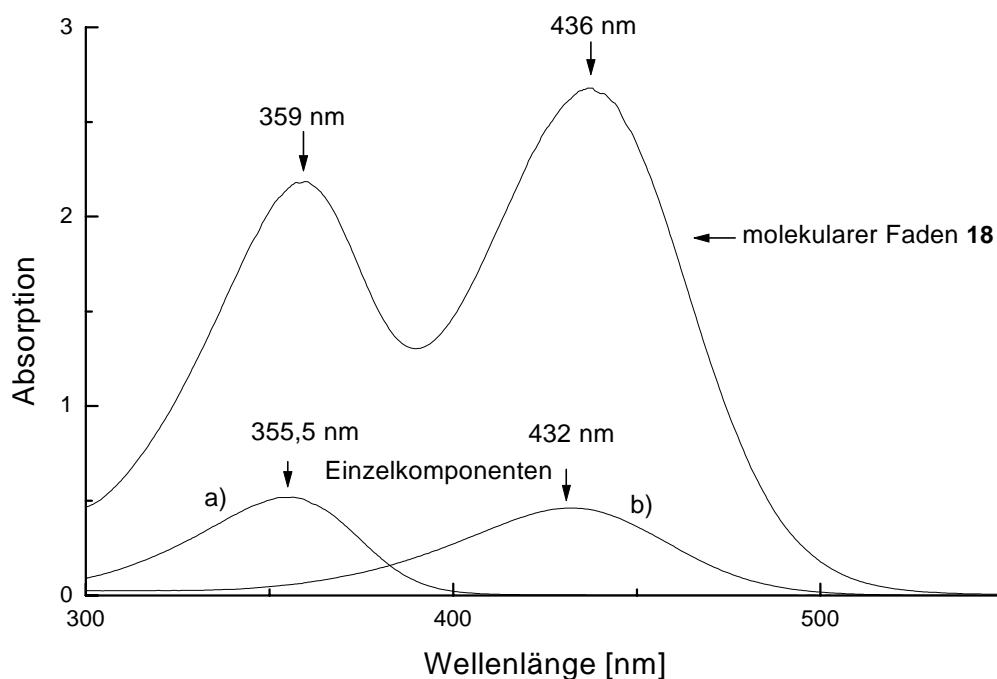


Abbildung 69: UV-Vis Spektrum des molekularen Fadens **18** mit Vergleichsspektren von a) 4-Cycloheptatrienylium-benzoesäure-hexafluorophosphat und b) (4-Methoxy-phenyl)cycloheptatrienylium-perchlorat in Acetonitril

Im UV-VIS-Spektrum des molekularen Fadens **18** in Acetonitril sind zwei deutlich voneinander getrennte Signale zu erkennen (Abbildung 69). Die Banden bei 359 nm und 436 nm werden durch intramolekulare CT-Übergänge verursacht. Die Differenz der Bandenlagen von 77 nm ist ein Beleg dafür, daß verschieden starke intramolekulare CT-Wechselwirkungen durch die unterschiedliche Anknüpfung über eine Ester- bzw. Etherfunktion der Aryltropyliumsysteme im molekularen Faden vorliegen. Zur eindeutigeren Zuordnung der Signale sind in Abbildung 69 Vergleichsspektren der jeweiligen Einzelkomponenten in Acetonitril aufgenommen worden. Die Bande bei 359 nm im molekularen Faden **18** wird demnach durch die veresterte Aryltropyliumeinheit, die bei 436 nm durch die veretherte Aryltropyliumeinheit hervorgerufen.

Damit ist mit einer unterschiedlich starken Akzeptoreigenschaft der jeweiligen Tropyliumeinheiten zu rechnen. Die Aryltropyliumeinheit, die über eine Ester-

funktion mit dem molekularen Faden verbunden ist, stellt aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften die stärkere Akzeptorkomponente dar.

7.2 Wechselwirkung des molekularen Fadens mit einem makrocyclischen Donatorsystem

Die UV-VIS-Spektroskopie stellt eine einfache Meßmethode dar, Interaktionen zwischen einem Akzeptormolekül und einem Donatormolekül zu bestimmen, welche hauptsächlich auf CT-Wechselwirkungen beruhen.

Durch die unterschiedliche Akzeptorstärke der Tropyliumeinheiten sollte bevorzugt eine Wechselwirkung des makrocyclischen Donatorsystems Bis(p-phenylen-34-krone-10) mit dem stärkeren Akzeptorsystem festzustellen sein.

Zu einer Lösung des molekularen Fadens **18** in Methylenchlorid wird sukzessive Bis(p-phenylen-34-Krone-10) gegeben.

In Abbildung 70 ist das UV-VIS-Spektrum von Bis(p-phenylen-34-krone-10) zu sehen. Oberhalb von 350 nm weist der Kronenether keine Eigenabsorption mehr auf. In diesem Bereich können daher relativ einfach Intensitätsänderungen aufgrund von CT-Wechselwirkungen verfolgt werden.

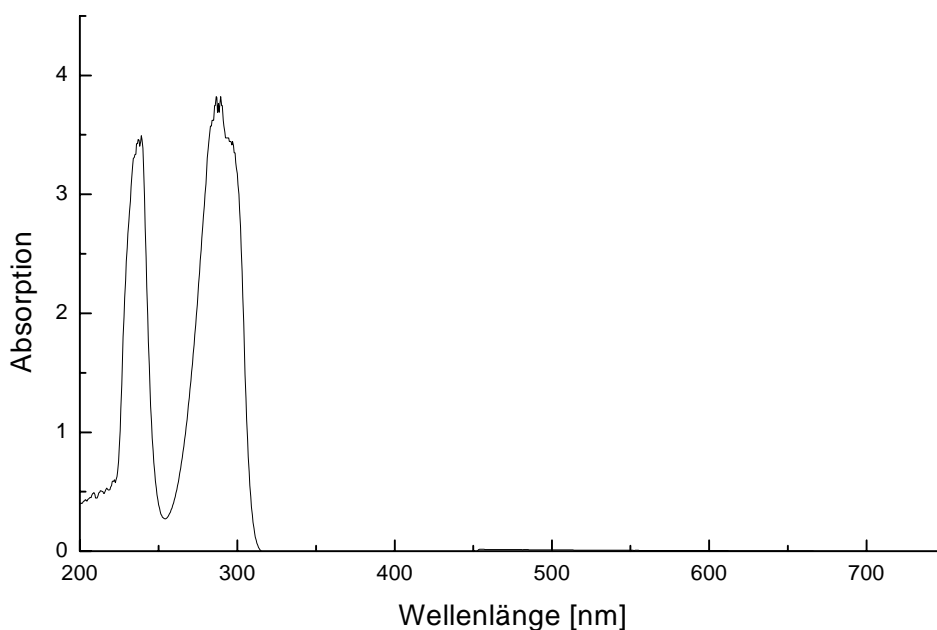
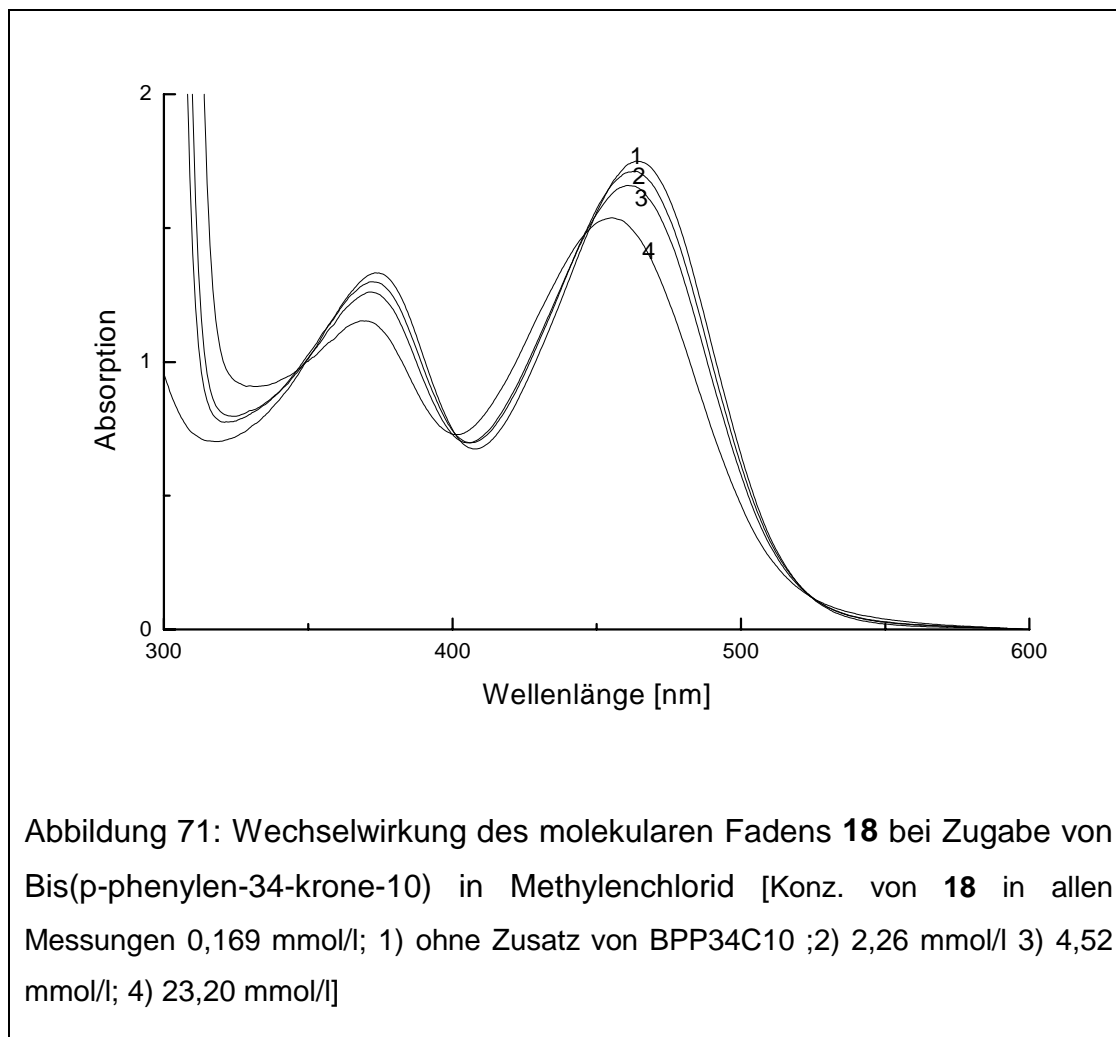


Abbildung 70: UV-VIS Spektrum von Bis(p-phenylen-34-krone-10) in Methylenchlorid

UV-VIS-Spektren mit unterschiedlichen Verhältnissen des molekularen Fadens **18** zum Kronenether BPP34C10 zeigen, daß eine Wechselwirkung stattfindet, die aufgrund der beobachteten Effekte einer CT-Wechselwirkung zuzuordnen sind. Unterschiedlich stark ausgeprägte CT-Wechselwirkungen sind allerdings nicht im UV-VIS-Spektrum zu erkennen (Abbildung 71).



Durch Zugabe des makrocyclischen Donatormoleküls erfolgt für beide betrachteten Aryltropyliumeinheiten eine gleich starke Erniedrigung der Absorption und eine gleich ausgeprägte hypsochrome Verschiebung. Ferner sind drei isosbestische Punkte zu erkennen. Im Bereich um 540 nm ist ein schwacher Anstieg der Absorption zu verzeichnen, die durch eine CT-Wechselwirkung hervorgerufen wird. Diese Ergebnisse deuten auf die Bildung eines Pseudorotaxans hin. Es kann allerdings keine Aussage darüber getroffen werden, ob ein 1:1- oder ein 1:2-Komplex gebildet wird. Im Falle eines 1:1-Komplexes entsteht ein [2]Rotaxan, wobei der makrocyclische Polyether entweder schnell zwischen den beiden Akzeptor-

stellen hin- und herpendelt oder ein sehr schnelles Ein- und Ausfädeln stattfindet, was nach Literaturergebnissen eher unwahrscheinlich ist⁹⁹. Denkbar ist auch die Bildung eines [3]Rotaxans, wodurch beide Akzeptorstellen mit einem makrocyclischen Polyethermolekül wechselwirken und somit die beobachteten Effekte zu erklären wären. Aufgrund des relativ kurzen molekularen Fadens ist stets gleichzeitiges Komplexieren beider Akzeptorstellen eher unwahrscheinlich. Die Ausbildung isosbestischer Punkte macht deutlich, daß eine einheitliche Reaktion vorliegt und nicht zuerst selektiv eine Aryltropyliumeinheit und danach die zweite Aryltropyliumeinheit komplexiert wird. Eine Aussage über die Komplexbildungskonstante kann wegen der Unsicherheit der Komplexstöchiometrie nicht erfolgen.

¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen können bei einer Dominanz der CT-Wechselwirkung für die Bildung eines Pseudorotaxans detailliertere Aufschlüsse über eine mögliche Differenzierung der Tropyliumeinheiten geben.

Zu einer Lösung des molekularen Fadens **18** in Acetonitril wurden sukzessive Zusätze des Kronenethers gegeben und vermessen. Die Verhältnisse von molekularem Faden zu Kronenether in der Meßreihe sind in Tabelle 11 wiedergegeben.

Versuch	Konz. 18 [mmol/l]	Konz. Kronenether [mmol/l]	Verhältnis
1	23,1	7,8	1:0,3
2	23,1	12,9	1:0,6
3	23,1	24,4	1:1,1
4	23,1	30,3	1:1,3

Tabelle 11

Nach Auswertung der NMR-Spektren sind sowohl am aromatischen Signal des makrocyclischen Kronenethers als auch an den Tropyliumsystemen im molekularen Faden Hochfeldverschiebungen zu erkennen.

Die größten CIS-Werte werden für die alpha-Signallagen im Tropyliumsystem beobachtet, womit die Bildung eines Pseudorotaxans wahrscheinlich wird. Ein weiterer Hinweis für die Pseudorotaxanbildung wird durch die Hochfeldverschiebung der aromatischen Einheiten im Kronenether geliefert. Es wird nur ein gemitteltes Signal beobachtet, was mit einer Pseudorotaxanbildung (siehe Abbildung 72) zu erklären ist. Falls nur eine Anlagerung von außen an den molekularen Faden erfolgen würde, wäre noch ein zweites Signal zu beobachten.

Auch mit der ^1H -NMR-Spektroskopie konnte keine bevorzugte Komplexierung nur einer Aryltropyliumeinheit nachgewiesen werden. Auch wenn der makrocyclische Kronenether als Unterschlußkomponente vorliegt, wird mit beiden Tropyliumeinheiten eine gleich starke Wechselwirkung eingegangen, was anhand annähernd gleich großer CIS-Werte belegbar ist.

Die Größe der Reduktionspotentiale der beiden verschiedenen Tropyliumionen spielt offensichtlich keine entscheidene Rolle für die Komplexbildung, da sonst eine Differenzierung zu erwarten wäre.

Diese Ergebnisse zeigen auch hier, daß neben CT-Wechselwirkungen bei der Ausbildung eines Komplexes weitere Effekte einen Einfluß ausüben. Zur Ausbildung der Pseudorotaxanstruktur haben vermutlich elektrostatische Wechselwirkungen einen großen Anteil.

Allerdings kann durch MM2-Berechnungen eine Vorzugsanordnung der Komplexbildung aufgezeigt werden, wie sie in Abbildung 72 dargestellt ist.

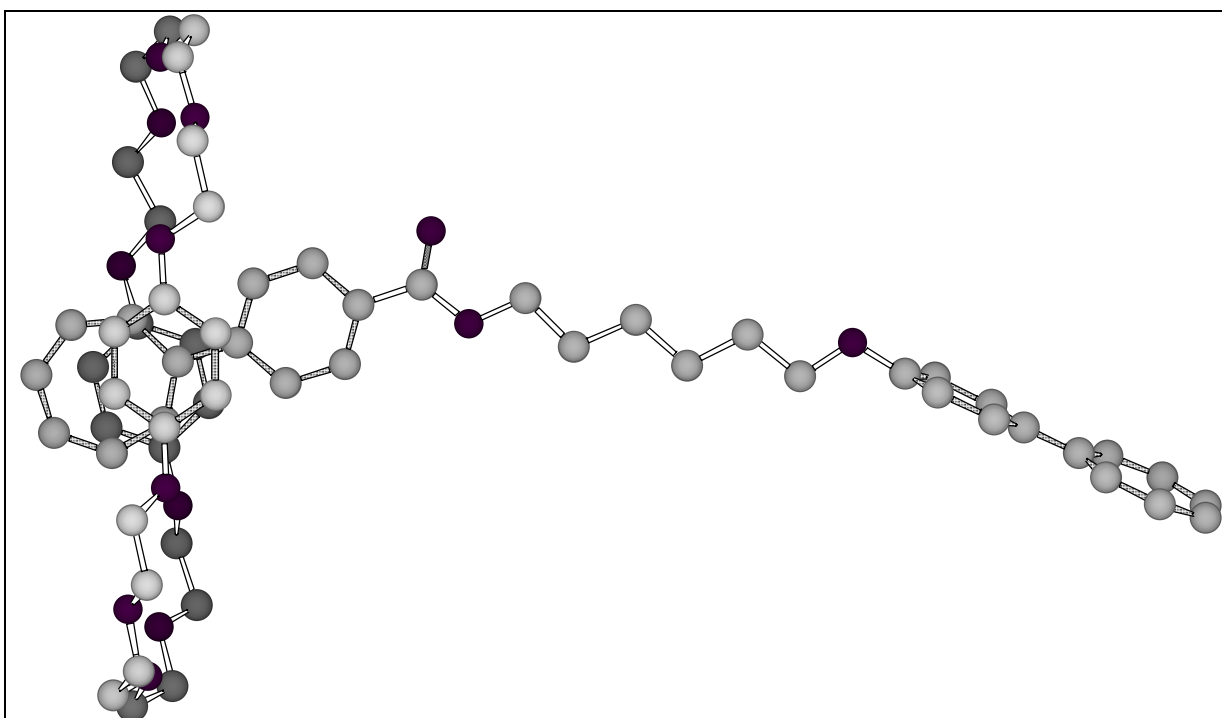


Abbildung 72: MM2-Berechnung des Pseudo[2]rotaxans (ohne Wasserstoffatome)

8 Zusammenfassung

Entsprechend der Zielstellung konnte der Synthesebaustein Cycloheptatrien erfolgreich in ein makrocyclisches System eingebaut werden.

Mit Cycloheptatrien funktionalisierte Calix[4]arene und Calix[6]arene konnten erstmals durch Erarbeitung und Optimierung einer Reaktionsvorschrift unter inerten und homogenen Reaktionsbedingungen dargestellt werden. Diese wurden vollständig mit dem Donator Cycloheptatrien substituiert.

Cycloheptatriensubstituierte Calixarene zeigen eine verringerte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln im Vergleich zu den unsubstituierten Calixarenen. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergeben, daß sowohl die Koaleszenztemperatur als auch die Ausbildung einer „cone“-Konformation in Chloroform gegenüber den p-tert-butylsubstituierten Calixarenen nahezu unverändert sind.

Die Darstellung eines Tetrabutylethers des cycloheptatriensubstituierten Calix[4]arens führt zu einem konformativ stabilen, gut löslichen, aber nicht isomerenreinen Calix[4]arenderivat. Unter milden Reaktionsbedingungen erfolgte die selektive Synthese eines 1,3-dibenzylveretherten cycloheptatriensubstituierten Calix[4]arens. Für dieses System wurde eine ebenfalls verbesserte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und eine konformative Stabilität der „cone“-Konformation bis 95 °C nachgewiesen. Diese Substanz konnte als Wirtkomponente mit Donatoreigenschaften in Wirt-Gast-Komplexen eingesetzt werden.

Mit verschiedenen Ammonium-, Iminium- und Tropyliumsalzen konnten eine Vielzahl unterschiedlicher Wirt-Gast-Komplexe dargestellt und somit supramolekulare Strukturen aufgebaut werden. So zeigte sich, daß weichere organische Kationen, deren positive Ladung über einen großen Bereich delokalisiert ist, sowie organische Kationen, die einen vergrößerten π -Bereich besitzen, zu tendenziell höheren Komplexbildungskonstanten führen. In den betrachteten Komplexen spielen induzierte Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle.

Zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten konnte die NMR-Titration als Methode für die neuen Wirtverbindungen etabliert werden. Die Auswertung der

gefundenen chemischen Verschiebungen im ^1H -NMR erfolgte mittels nichtlinearer Regression, wobei maximale Komplexbildungskonstanten in einem Bereich um 220 l/mol lagen. Desweiteren konnte mittels FABMS die für die Auswertung vermutete 1:1 Stöchiometrie des Komplexes nachgewiesen werden.

Alle Komplexe weisen eine Behinderung der freien vertikalen Rotation durch unterschiedliche CIS²-Werte im Gastmolekül auf. Für einen Wirt-Gast-Komplex konnte erstmalig auch an diesem Wirtmolekül ein selektiver CIS-Effekt beobachtet werden, was neben einer Behinderung der freien vertikalen Rotation durch eine zusätzliche eingeschränkte horizontale Rotation zu erklären ist. Ferner war eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel zu beobachten. Je polarer das Lösungsmittel ist, desto geringer war die Neigung zur Komplexbildung, da die Wirtmoleküle in Konkurrenz zum gut komplexierenden polaren Lösungsmittel treten müssen.

Weiterhin konnten alle cycloheptatriensubstituierten Calixarene zu den entsprechenden Tropyliumderivaten oxidiert werden. Diese zeichnen sich durch schlechte Lösungseigenschaften aus.

Die unveretherten tropyliumsubstituierten Calixarene stellen chromogene Systeme dar. Durch die Akzeptoreigenschaft der Tropyliumeinheiten und wegen der starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Calixarene ist eine Aciditätssteigerung festzustellen, die durch einen erniedrigten pKa-Wert im Bereich 2-3 manifestiert ist. Nach Dissoziation eines Protons entsteht ein chinoides System, dessen Bande um über 100 nm bathochrom verschoben ist. Die Ausbildung und der Anteil dieser zweiten Bande kann ohne Zusatz einer Base sowohl durch verschiedene Lösungsmittel als auch durch Zugabe von Amiden hervorgerufen werden.

Bei Verdünnung in polaren Lösungsmitteln verhalten sich die chromogenen Calixarene wie schwache Elektrolyte.

² CIS = complexation induced shift

Unterschiedlich verknüpfte Aryltropyliumeinheiten waren als molekularer Faden in der Lage, mit einem makrocyclischen Polyether mit Donatoreigenschaft eine Wechselwirkung einzugehen. Als supramolekulare Struktur resultiert ein Pseudorotaxan, dessen Wechselwirkungen sowohl durch UV-VIS- als auch mittels NMR-Spektroskopie aufgezeigt werden konnte.

Perspektive:

Die erarbeiteten Ergebnisse sind eine geeignete Ausgangsbasis zur weiteren Optimierung supramolekularer, schaltbarer Systeme mit Cycloheptatrienbausteinen.

9 Experimenteller Teil

9.1 Allgemeine Bemerkungen

Das 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]aren **1** und 5,11,17,23,29,35-Hexa-tert-butyl-37,38,39,40,41,42-hexahydroxy-calix[6]aren **2** sind käuflich von der Firma Aldrich zu erwerben und wurden in der Form eingesetzt, in der sie erhalten wurden. Falls nicht anders angegeben, erfolgten die Synthesen unter Schutzgas (Argon 4.8 der Firma Messer Griesheim).

Zur Charakterisierung der Substanzen wurden NMR-Spektren an einem Bruker DPX 300 erstellt. Die ^1H -NMR-Spektren wurden bei 300,13 MHz, die ^{13}C -NMR bei 75,47 MHz bei jeweils 300 K aufgenommen. Als interner Standard diente Tetramethylsilan. Die chemischen Verschiebungen beziehen sich auf die δ -Skala und werden in ppm angegeben. Die Angaben für die dynamischen NMR-Untersuchungen erfolgen separat.

Für die Beschreibung der jeweiligen Signale werden folgende Abkürzungen verwendet: br = breit, s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett. Die Numerierung der Formelbilder entspricht nicht der IUPAC-Nomenklatur, sondern soll die Zuordnung gleichartiger Signale vereinfachen.

Infrarotspektren wurden an einem Infrarot-Spektrometer IR-881 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Die Substanzen wurden, wenn nicht anders vermerkt, als KBr-Preßling vermessen. Die Intensitäten charakteristischer Banden werden durch folgende Abkürzungen gekennzeichnet: (s) stark, (m) mittelstark, (w) schwach. Die Banden werden in cm^{-1} angegeben.

UV-VIS spektroskopische Untersuchungen erfolgten an einem UV2101PC der Firma Shimadzu.

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte an dem GCMS-5995-A der Firma Hewlett-Packard. Die Ionisation erfolgte über einen Elektronenstoß mit einer

Ionisationsenergie von 70 eV. Die relativen Massen ausgewählter Moleküliationen sind in m/z-Verhältnissen angegeben.

Elementaranalysen wurden an einem CHNS-932-Analysator der Firma Leco durchgeführt.

FAB-Massenspektren erfolgten an dem Gerät Autospec der Firma Micromass. Als Matrix wurde 2-Nitrobenzylalkohol oder Nitrophenyloctylether verwendet.

Die simultane thermische Analyse und die Aufnahme von Meßkurven (DTA, TG) wurden mit einem Netzsch STA 429 durchgeführt. Die Proben (5-10 mg) wurden in einen Platintigel gefüllt und mit einer Aufheizrate von 5 K/min (Pt/PtRh10 Thermoelement) in einem Argon-Gasstrom (100 ml/min) aufgeheizt. Als Referenz diente α -Al₂O₃. Die Bestimmung der Effekte erfolgte nach internationalen Empfehlungen¹⁰⁰. Die Auswertung der DTA-Kurve erfolgt mit einer maximalen Meßgenauigkeit von 10-15 %.

Der Reaktionsverlauf wurde mittels Dünnschichtchromatographie (Polygram SIL G/UV₂₅₄ der Firma Macherey-Nagel) verfolgt. Zur präparativen Säulenchromatographie wurde Kieselgel 60 der Korngröße 0,063 - 0,200 mm (Firma E. Merck AG Darmstadt) verwendet.

Schmelzpunkte wurden an einem Mikroheiztisch nach Boëtius der Firma Rapido, mit einem Messbereich bis 350 °C gemessen. Die Werte sind in Grad Celsius angegeben und nicht korrigiert.

Lösungsmittel

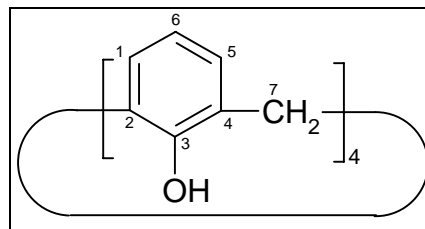
Acetonitril (HPLC-rein) wurde über aktiviertem Molsieb unter Argonatmosphäre getrocknet und aufbewahrt. Alle anderen verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden¹⁰¹ getrocknet und über aktiviertem Molsieb unter Argonatmosphärenüberdruck aufbewahrt.

9.2 Arbeitsvorschriften

9.2.1 Darstellung von 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren 3

Ansatz:

19 g (29,4 mmol) 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-
25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]aren; 13 g
(70,7 mmol) Phenol; 19 g (142 mmol) Aluminium-
trichlorid



Die Transbutylierung erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift⁴². In einem ausgeheizten 1 l-Kolben mit KPG-Rührer (200 Umdrehungen/Minute) und einer Schlauchverbindung zu Gaswaschflaschen werden das p-tert-Butylcalix[4]aren und das Phenol mit 190 ml absolutem Toluol in einer Argonatmosphäre vorgelegt. Zu dieser Suspension wird das wasserfreie Aluminiumtrichlorid vorsichtig zugegeben. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein Farbumschlag von hellrosa nach rotviolett zu beobachten ist. Anschließend wird die Reaktion durch Zugabe von Eis und 40 ml einer gekühlten 2 molaren Salzsäurelösung abgebrochen. Die Reaktionslösung wird in einen Scheidetrichter überführt. Nach Zugabe von gesättigter Kochsalzlösung wird die Reaktionslösung dreimal mit Toluol extrahiert. Die vereinigten Toluolphasen werden am Rotationsverdampfer eingengt und mit Methanol aufgenommen, wobei ein cremeweißer Niederschlag ausfällt. Dieses Rohprodukt wird mehrfach aus Chloroform/Methanol fraktioniert umgefällt, wobei das im Vergleich zum Edukt besser lösliche Produkt von dem zuerst ausfallenden Edukt als ein weißes Pulver ausgefällt werden kann. Das Pulver wird am Ölpumpenvakuum getrocknet. Man erhält 10,8 g (25,6 mmol; 87%) als weißes Pulver.

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 3,29 (br s, 4 H, H-7); 4,12 (br s, 4 H, H-7); 6,48 (t, 4H, H-6); 6,75 (d, 8 H, H-1/5); 10,22 (s, 4 H, OH)

¹³C-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 31,77 (C-7); 122,24 (C-6); 128,51 (C-2/4); 129,23 (C-1/5); 149,10 (C-3)

Massenspektrum: m/z : 424 (M^+ , 100); 317 (10,0); 303 (15,1); 211 (44,3); 198 (13,7); 197 (78,9); 195 (25,9); 181 (22,2); 165 (21,7); 152 (16,3); 131 (15,5); 119 (70,7); 107 (48,9); 91 (80,19)

Schmelzpunkt: 311-312 °C

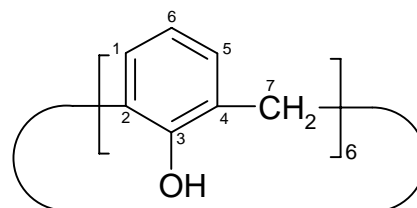
Elementaranalyse: $C_{28}H_{48}O_4 = C$ 79,23; H 5,69; $C_{28}H_{48}O_4 \cdot 1H_2O = C$ 76,00; H 5,92; gefunden: C 75,38; H 6,52

Infrarot-Spektrum (KBr): 3162 (s); 2938 (w); 1594 (w); 1467 (s); 1450 (s); 1404 (m); 1384 (m); 1259 (m); 1244 (m); 751 (s)

9.2.2 Darstellung von 37,38,39,40,41,42-Hexahydroxy-calix[6]aren 4

Ansatz

10 g (10,28 mmol) 5,11,17,23,29,35-Hexa-tert-butyl-37,38,39,40,41,42-hexahydroxy-calix[6]aren;
5,4 g (29,35 mmol) Phenol; 14 g (105 mmol) Aluminiumtrichlorid



In einer analogen Reaktion wie zur Darstellung von 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren werden in 130 ml absolutem Toluol nach der Aufarbeitung 5,10 g (8,08 mmol; 78 %) eines weißen Pulvers erhalten.

1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm] = 3,90 (br s, 12 H, H-7); 6,82 (t, 6 H, H-6); 7,14 (d, 12H, H1/5); 10,38 (s, 6 H, OH)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$): δ [ppm] = 32,56 (C-7); 122,21 (C-6); 127,76 (C-2/4); 129,85 (C-1/5); 150,00 (C-3)

Schmelzpunkt: >350 °C

Massenspektrum: m/z : 636 (M^+ ; 4,12); 211 (27,53); 207 (18,73); 197 (20,97); 119 (72,28); 91 (54,31); 83 (100)

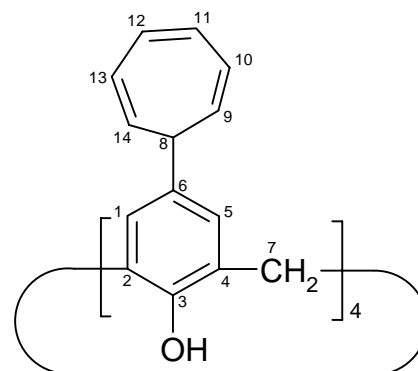
Elementaranalyse: $C_{42}H_{36}O_6 = C$ 79,23; H 5,69 ; $C_{42}H_{36}O_6 \cdot 1H_2O = C$ 76,04; H 5,85; gefunden: C 75,45; H 6,71

9.2.3 Darstellung von 5,11,17,23-Tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]aren 5

Ansatz:

1 g (2,36 mmol) 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren ; 2,2 g (18,02 mmol) 7-Methoxycyclohepta-1,3,5-trien; 10 Tropfen Eisessig

Das 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren wird in einem 500 ml Kolben mit Rückflußkühler und Rührstab vorgelegt und mit 100 ml absolutem Toluol unter Argonatmosphäre versetzt. Zu dieser Suspension wird das 7-Methoxycyclohepta-1,3,5-trien und der Eisessig gegeben. Diese Reaktionsmischung wird für zwei Stunden in einem temperierten Ölbad auf 50 °C erhitzt, wobei eine klare Lösung entsteht. Die Reaktionslösung wird für weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend in 1 l Methanol gegossen, wobei ein Niederschlag gebildet wird. Der filtrierte Niederschlag wird mehrfach mit Methanol gewaschen und am Ölpumpenvakuum getrocknet. Es entstehen 1,58 g (2,01 mmol) eines weißen Pulvers mit einer Ausbeute von 85 %.



1H -NMR (C_6D_6) δ [ppm] =: 2,59 (s, 4 H, H-8); 3,22 (br s, 4 H, H-7); 4,26 (br s, 4 H, H-7); 5,03 (m, 8 H, H-9/14); 5,99 (m, 8 H, H-10/13); 6,50 (m, 8 H, H-11/12); 6,79 (s, 8 H, H-1/5); 10,35 (s, 4H, OH)

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 32,16 (C-7); 44,46 (C-8); 123,07 (C-2/4); 124,25 (C-9/14); 126,41 (C-1/5); 128,11 (C-10/13); 130,87 (C-11/12); 138,24 (C-6); 147,00 (C-3)

Schmelzpunkt: > 350 °C

FABMS (Nitrophenyloctylether): 783 ($\text{M}^+ - 1$)

DTA: ab 174 °C erfolgt eine exotherme Isomerisierung (Maximum bei 204 °C) mit einer Enthalpie von 66,59 J/g

Elementaranalyse: $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{O}_4 = \text{C } 85,68; \text{H } 6,16$; $\text{C}_{56}\text{H}_{48}\text{O}_4 \cdot 1 \text{ H}_2\text{O} \cdot 1 \text{ CH}_5\text{OH} = \text{C } 81,98; \text{H } 6,52$; gefunden: C 81,77; H 6,29

Infrarot-Spektrum (KBr): 3180 (s); 1597 (w); 1477 (s); 1400 (m); 1226 (w); 1162 (w); 745 (w); 701 (m)

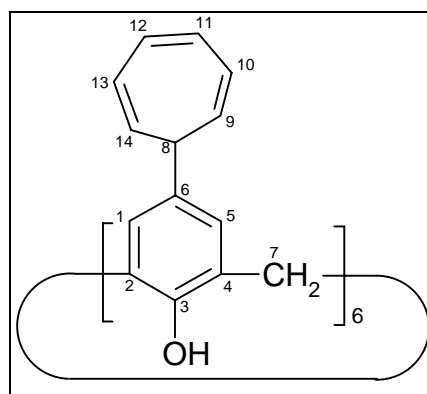
9.2.4 Darstellung von 5,11,17,23,29,35-Hexakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-37,38,39,40,41,42-hexahydroxy-calix[6]aren 6

Ansatz:

0,50 g (0,79 mmol) 37,38,39,40,41,42-Hexahydroxy-calix[6]aren; 1,08 g (8,85 mmol) 7-Methoxycyclohepta-1,3,5-trien; 12 Tropfen Eisessig

Die Darstellung von 37,38,39,40,41,42-Hexahydroxy-calix[6]aren erfolgt in Anlehnung an die Darstellung von 25,26,27,28-Tetrahydroxy-5,11,17,23-tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)ca-

lix[4]aren, wobei die Reaktionsmischung für vier Stunden bei 55 °C und weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird. Nach analoger Aufarbeitung fällt das



Produkt ebenfalls als weißes Pulver an. Die Ausbeute beträgt 0,86 g (0,73 mmol; 92 %).

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] =: 2,83 (br t, 6 H, H-8); 3,81 (br s, 12 H, H-7); 5,35 (m, 12 H, H-9/14); 6,10 (m, 12 H, H-10/13); 6,59 (m, 12 H, H-11/12); 7,08 (s, 12 H, H-1/5); 10,79 (s, 6 H, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6) δ [ppm] = 32,60 (C-7); 45,11 (C-8); 124,62 (C-9/14); 127,11 (C-10/13); 128,34 (C-2/4); 128,89 (C-1/5); 131,13 (C-11/12); 138,01 (C-6); 148,94 (C-3)

Schmelzpunkt: $>350\text{ }^\circ\text{C}$

Elementaranalyse: $\text{C}_{84}\text{H}_{72}\text{O}_6 = \text{C } 85,68 \text{ H } 6,16$; $\text{C}_{84}\text{H}_{72}\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{C } 81,92$; $\text{H } 6,38$; gefunden: $\text{C } 81,65$; $\text{H } 6,42$

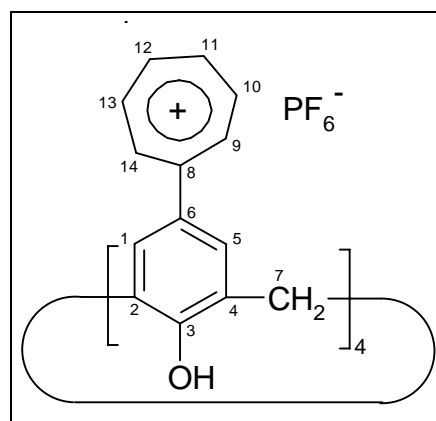
Infrarot-Spektrum (KBr): 3162 (s); 1596 (w); 1475 (s); 1399 (m); 761 (w); 701 (m)

9.2.5 Darstellung von 5,11,17,23-Tetrakis(cycloheptatrienylum)-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]aren-tetrakis(hexafluorophosphat) 9

Ansatz:

200 mg (0,255 mmol) 5,11,17,23-Tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]aren; 640 mg (1,648 mmol) Tritylhexafluorophosphat

Zu einer Lösung aus 5,11,17,23-Tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]aren in 25 ml Dichlormethan wird das Tritylhexafluorophosphat portionsweise zugegeben, wobei ein Farbwechsel von hellrot nach dunkelbraun unter Ausbildung eines Niederschlags zu beobachten ist. Diese Reaktionsmischung wird zunächst für zehn Stunden bei Raumtemperatur



und anschließend für drei Stunden auf einem temperierten Ölbad bei einer Temperatur von 50 °C erhitzt und für weitere 17 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird mehrfach mit jeweils 5 ml Dichlormethan gewaschen, mit Acetonitril digeriert und mit Ether wieder ausgefällt. Nach Trocknung mittels Ölpumpenvakuum erhält man 277 mg (0,204 mmol; 80 %) eines braunen Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm] = 4,25 (br s, 8 H, H-7); 8,00 (s, 8 H, H-1/5); 8,89 (m, 16 H, H-10/11/12/13); 9,21 (m, 8 H, H-9/14).

Schmelzpunkt: > 350 °C

Elementaranalyse $\text{C}_{70}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{P}_4\text{F}_{24} = \text{C } 49,42; \text{H } 3,26; \text{C}_{70}\text{H}_{56}\text{O}_4\text{P}_4\text{F}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O} = \text{C } 44,16; \text{H } 4,10; \text{gefunden: C } 44,77; \text{H } 4,19$

Infrarot-Spektrum: 3133 (s); 1598 (m); 1471 (s); 1400 (s); 1265 (s); 1084 (s); 760 (w); 668 (m)

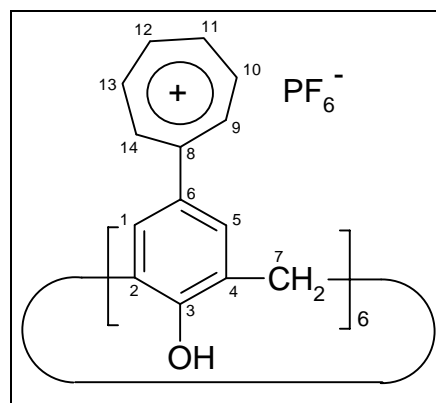
λ_{max} (HFP) = 433 nm

9.2.6 Darstellung von 5,11,17,23,29,35-Hexakis(cycloheptatrienylum)37,38,39,40,41,42-hexahydroxy-calix[6]aren-hexakis(hexafluorophosphat) 10

Ansatz:

200 mg (0,170 mmol) 5,11,17,23,29,35-Hexakis-(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-37,38,39,40,41,42-hexahydroxy-calix[6]aren; 440 mg (1,122 mmol) Tritylhexafluorophosphat

Die Darstellung erfolgt nach analoger Prozedur wie für 5,11,17,23-Tetrakis(cycloheptatrienylum)-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]aren-tetrakis-hexafluorophosphat mit dem Unterschied, daß die Reaktionslösung für 5 Stunden



auf 40 °C erhitzt wird. Man erhält 320 mg (0,157 mmol; 91 %) eines braunen Pulvers.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm] = 4,14(s, 12 H, H-7); 8,00 (s, 12 H, H-1/5); 8,74 (m, 24 H, H-10/11/12/13); 9,29 (m, 12 H, H-9/14).

Schmelzpunkt: >350 °C

Elementaranalyse $\text{C}_{84}\text{H}_{66}\text{O}_6\text{P}_6\text{F}_{36} = \text{C } 49,42$; $\text{H } 3,26$; $\text{C}_{84}\text{H}_{66}\text{O}_6\text{P}_6\text{F}_{36} \cdot 4\text{H}_2\text{O} = \text{C } 47,74$; $\text{H } 3,53$; gefunden: $\text{C } 47,24$; $\text{H } 4,26$

Infrarot-Spektrum: 3130 (s); 1599 (m); 1468 (s); 1401 (s); 1263 (s); 1084 (w); 759 (w)

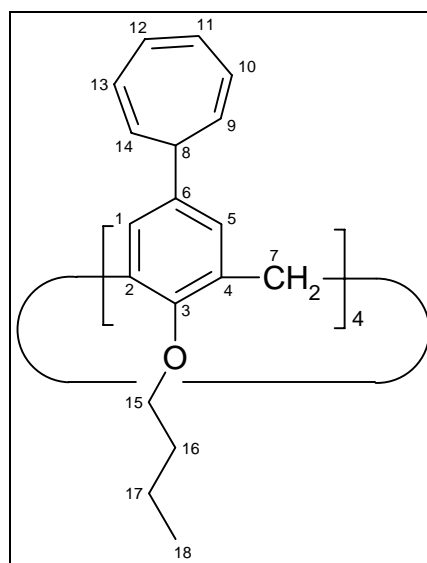
λ_{max} (HFP) = 431 nm

9.2.7 Darstellung von 25,26,27,28-Tetrabutoxy-5,11,17,23-tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)calix[4]aren 7

Ansatz:

100 mg (0,235 mmol) 5,11,17,23-Tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]aren; 300 mg (7,5 mmol) Natriumhydrid (60 %ig in Paraffinöl); 300 mg (2,971 mmol) 1-Brom-butan

Das 5,11,17,23-Tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)25,26,27,28-tetrahydroxycalix[4]aren wird in 10 ml Dimethylformamid gelöst und für 10 Minuten auf 70 °C erhitzt. Zu dieser klaren Lösung wird das Natriumhydrid (dreifach mit n-Pentan gewaschen) unter Aufschäumen portionsweise zugegeben. Dabei kann



ein Farbwechsel von leicht blauviolett nach dunkelgelb unter gleichzeitiger Trübung der Reaktionsmischung festgestellt werden. Nach Zugabe des 1-Brombutans durch ein Septum erfolgt wiederum ein Farbwechsel nach gelbbraun. Die Reaktionsmischung wird für eine Stunde bei 70 °C und für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Durch Zugabe von 2,5 ml Methanol wird die Reaktion abgebrochen und in einen Scheidetrichter mit 100 ml Wasser und Ether überführt. Nach dem Zugeben von gesättigter Kochsalzlösung wird das Rohprodukt dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Kieselgel; Dichlormethan/n-Hexan = 3/4) gereinigt. Es lassen sich 0,170 mg (0,167 mmol; 73 %) eines gelblichen Feststoffs isolieren.

¹H-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 1,01 (t, 12 H, H-18); 1,43 (m, 8 H, H-17); 2,01 (m, 8 H, H-16); 2,78 (br t, 4 H, H-8); 3,20 (br d, 4 H, H-7); 4,61 (br d, 4 H, H-7); 5,32 (m, 8 H, H-9/14); 6,10 (m, 8 H, H-10/13); 6,55 (m, 8 H, H-11/12); 6,89 (s, 8 H, H-1/5)

¹³C-NMR (C₆D₆) δ [ppm] = 14,3 (C-18); 19,7 (C-17); 31,9 (C-7); 32,8 (C-16); 44,8 (C-8); 75,4 (C-15); 124,6 (C-9/14); 127,0 (C-10/13); 131,1 (C-11/12); 135,2 (C-1/5); 138,0 (C-6)

Schmelzpunkt >350 °C

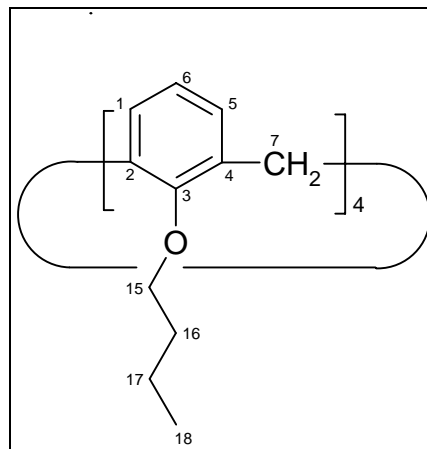
Infrarot-Spektrum: 2957 (m); 2930 (m); 2870 (m); 1692 (m); 1600 (m); 1465 (m); 1399 (m); 1066 (w); 1026 (w); 875 (w); 762 (w); 699 (w)

9.2.8 Darstellung von 25,26,27,28-Tetrabutoxy-calix[4]aren

Ansatz:

150 mg (0,35 mmol) 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren; 120 mg (2,95 mmol) Natriumhydrid (in Paraffinöl); 303 mg (3,00 mmol) 1-Brom-butan

In einem 25 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Rührstab und Septum wird das 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren in 10 ml trockenem Dimethylformamid in einer Argonatmosphäre vorgelegt. Nachdem die Reaktionslösung für 10 Minuten auf 70 °C erhitzt wird, kann das Natriumhydrid (dreimal mit n-Pentan gewaschen) portionsweise unter Aufschäumen zugegeben werden. Nach weiteren 10 Minuten wird bei 70 °C über ein Septum das 1-Brom-butan langsam zugetropft. Anschließend wird eine Stunde bei 70 °C gerührt, wobei eine gelblich trübe Suspension entsteht. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird die Reaktion durch vorsichtige Zugabe von 2 ml Methanol abgebrochen und schnell in 100 ml destilliertes Wasser gegossen, wobei sich ein feiner Niederschlag ausbildet. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit Wasser und 30 ml Methanol gespült. Das so entstandene Pulver kann mit Aceton umkristallisiert werden. Nach Trocknen am Ölpumpenvakuum entstehen 140 mg (0,16 mmol, 46 %) eines weißen Pulvers.



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 1,03 (q, 12 H, H-18); 1,49 (m, 8 H, H-17); 1,93 (m, 8 H, H-16); 3,18 (d, 4 H J = 13,2 Hz, H-7); 3,92 (t, 8 H, H-15); 4,48 (d, 4 H J = 13,2 Hz, H-7); 6,57-6,66 (m, 12 H, H-1/5/6)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 14,06 (C-18); 19,35 (C-17); 30,96 (C-7); 32,29 (C-16); 74,79 (C-15) 121,85 (C-6); 128,01 (C-1/5); 135,12 (C-2/4); 156,57 (C-3)

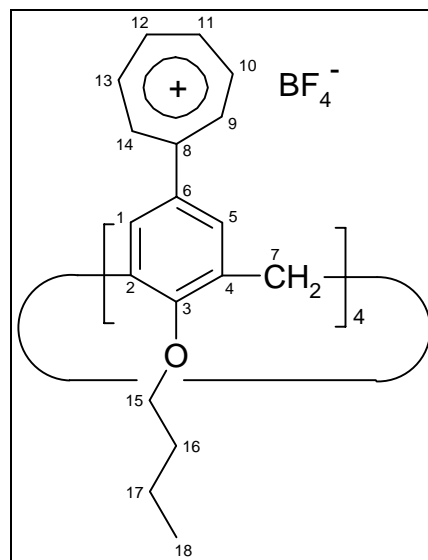
Schmelzpunkt: 120-122 °C; (123-124 °C¹⁰²)

9.2.9 Darstellung von 25,26,27,28-Tetrabutoxy-5,11,17,23-tetrakis(cycloheptatrienylum)calix[4]aren-tetrakis(tetrafluoroborat) 11

Ansatz:

30 mg (0,0496 mmol) 25,26,27,28-Tetrabutoxy-5,11,17,23-tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)calix[4]aren; 79 mg (0,238 mmol) Trityltetrafluoroborat

25,26,27,28-Tetrabutoxy-5,11,17,23-tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)calix[4]aren wird in 5 ml Dichlormethan vorgelegt und mit dem Trityltetrafluoroborat versetzt, wobei ein Farbwechsel von leicht gelblich nach rotbraun unter Ausbildung eines Niederschlags zu verzeichnen ist. Diese Mischung wird für 7 Stunden bei 40 °C und weiteren 10 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu diesem Reaktionsgemisch wird Diethylether zugesetzt, wodurch ein feiner Niederschlag entsteht, der mittels einer Zentrifuge (7000 Umdrehungen/Minute) separiert und dreimal mit Ether gewaschen wird. Nach Trocknung am Ölpumpenvakuum erhält man 61 mg (0,0451 mmol; 90 %) eines braunen Pulvers.



$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm] = 1,06 (t, 12 H, H-18); 1,56 (m, 8 H, H-17); 2,00 (m, 8 H, H-16); 3,62 (br d, 4 H, H-7); 4,18 (t, 8 H, H-15); 4,68 (br d, 4 H, H-7); 7,52 (s, 8 H, H-1/5); 8,71 (m, 16 H, H-10/11/12/13); 8,89 (m, 8 H, H-9/14)

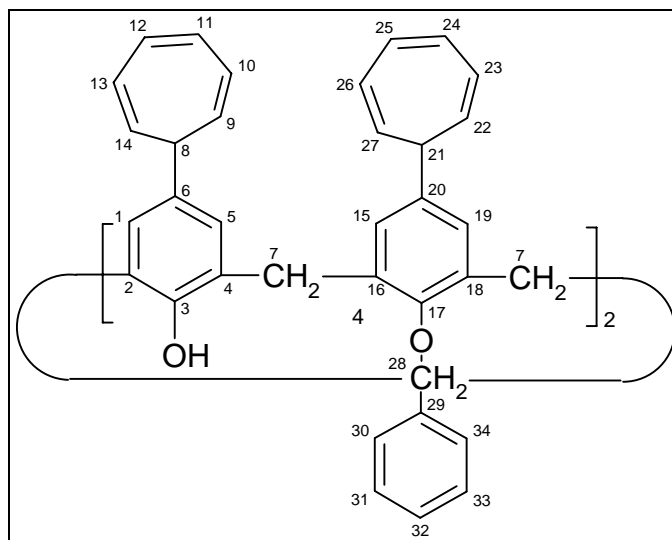
Schmelzpunkt >350 °C

λ_{max} (Acetonitril) = 421 nm

9.2.10 Darstellung von 25,27-Dibenzyl-26,28-dihydroxy-5,11,17,23-tetrakis-(cyclohepta-2,4,6-trienyl)calix[4]aren 8

Ansatz:

600 mg (0,765 mmol) 5,11,17,23-Tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]aren; 432 mg (2,526 mmol) Benzylbromid; 140 mg (0,765 mmol) Kaliumcarbonat



In einem 250 ml Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Rührstab und Septum werden das 5,11,17,23-Tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]aren und getrocknetes Kaliumcarbonat in 180 ml absolutem Acetonitril vorgelegt und mittels Ölbad auf eine Temperatur von 80 °C gebracht. Durch das Septum wird das Benzylbromid zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere vier Stunden unter Rückfluß gehalten, wobei die Reaktion dünnschichtchromatographisch verfolgt wird. Anschließend wird die leicht gelbliche Lösung für weitere 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Trennung (SiO_2 ; n-Hexan/Dichlormethan = 1/1) und Entfernen des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum werden 373 mg (0,387 mmol; 51 %) eines leicht gelblichen Feststoffs isoliert.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 2,43 (t, 2 H, H-21); 2,58 (t, 2H, H-8); 3,34 (d, 4 H J = 13,2 Hz, H-7); 4,34 (d, 4 H J = 13,2 Hz, H-7); 5,09 (s, 2 H, H-28); 5,14 (m, 4 H, H-22/27); 5,36 (m, 4 H, H-9/14); 6,11 (m, 4 H, H-23/26); 6,19 (m, 4 H, H-10/13); 6,60 (m, 4 H, H-24/25); 6,69 (m, 4 H, H-11/12); 6,92 (s, 4 H, H-15/19); 7,02 (s, 4 H, H-1/5); 7,36 (m, 6 H, H-31/32/33); 7,66 (m, 4 H, H-30/34); 7,92 (s, 2 H, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 31,56 (C-7); 44,39 (C-8); 44,42 (C-21); 78,42 (C-28); 124,01 (C-9/14); 124,14 (C-22/27); 126,04 (C-31/33); 127,19 (C-30/34); 127,47

(C-10/13); 127,61 (C-23/26); 128,07 (C-1/5); 128,72 (C-15/19); 130,74 (C-11/12);
130,83 (C-24/25); 134,27 (C-6); 136,70 (C-20); 140,16 (C-29); 150,87 (C-3);
151,95 (C-17)

Schmelzpunkt: 111 - 113 °C

FABMS (Nitrophenyloctylether): 965 ($M^+ + 1$)

Elementaranalyse: $C_{70}H_{60}O_4 = C$ 87,10 H 6,27 ; $C_{70}H_{60}O_4 \cdot 1H_2O = C$ 85,50;
 H 6,35; gefunden: C 84,03; H 6,55

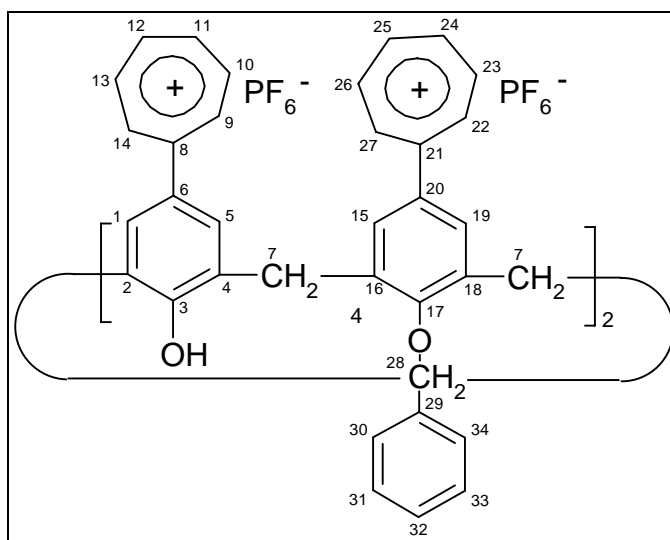
Infrarot-Spektrum (KBr): 3162 (s); 3017 (m); 2925 (w); 1597 (w); 1480 (s);
1452 (m); 1398 (m); 1306 (w); 1215 (m); 1150 (w); 746 (m); 701 (s)

9.2.11 Darstellung von 25,27-Dibenzyl-5,11,17,23-tetrakis(cyclohepta- trienylium)-26,28-dihydroxy-calix[4]aren-tetrakis(hexafluorophosphat) 12

Ansatz:

195 mg (0,200 mmol) 25,27-Di-
benzyl-5,11,17,23-tetrakis(cyclo-
hepta-2,4,6-trienyl)26,28-di-
hydroxy-calix[4]aren; 365 mg
(0,940 mmol) Tritylhexafluoro-
phosphat

Das 25,27-Dibenzyl-5,11,17,23-
tetrakis(cyclohepta-2,4,6-trienyl)
26,28-dihydroxy-calix[4]aren wird



in 4 ml trockenem Dichlormethan gelöst und das Tritylhexafluorophosphat hinzu-
gefügt, wobei eine dunkelbraune Lösung entsteht. Dieses Reaktionsgemisch wird
für 5 Stunden bei 40 °C und weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der

entstandene Niederschlag wird je dreimal mit Dichlormethan und Diethylether gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird der Niederschlag mit Dichlormethan für 10 min im Ultraschallbad behandelt. Das dunkelbraune Pulver wird nach Trocknung am Ölpumpenvakuum mit 246 mg (0,16 mmol; 80 %) erhalten.

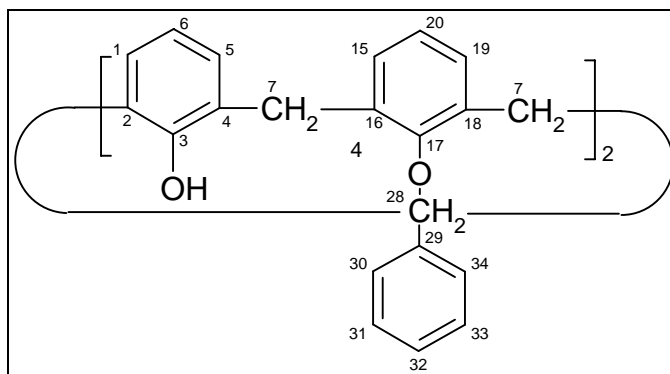
$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ [ppm] = 3,85 (d, 4 H (J = 13,9 Hz), H-7); 4,46 (d, 4 H (J = 13,9 Hz), H-7); 5,29 (s, 4 H, H-28); 7,05/ 7,07 (s, 8 H, H-1/5/15/19); 7,50 (m, 6 H, H-31/32/33); 7,69 (m, 4 H, H-30/34); 8,70-8,96 (m, 16 H, H-10/11/12/13/23/24/25/26); 9,23-9,25 (m, 8 H, H-9/14/22/27)

λ_{max} (HFP) = 414 nm; 465 nm

9.2.12 Darstellung von 25,27-Dibenzyl-26,28-dihydroxy-calix[4]aren W3

Ansatz:

212 mg (0,5 mmol) 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren;
288 mg (1,68 mmol) Benzylbromid; 70 mg (0,5 mmol) Kaliumcarbonat



Die Reaktion erfolgt in Anlehnung an eine Literaturvorschrift¹⁰³. In einem 50 ml-Zweihalskolben, der mit einem Rückflußkühler, Rührstab und Septum versehen ist, werden das 25,26,27,28-Tetrahydroxy-calix[4]aren mit dem getrockneten Kaliumcarbonat in 15 ml absolutem Acetonitril vorgelegt und im Ölbad auf eine Temperatur von 80 °C gebracht. Durch das Septum wird das Benzylbromid zugegeben und diese Reaktionsmischung für vier Stunden unter Rückfluß gehalten. Die Reaktionsmischung wird für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der milchige Niederschlag wird mit wenig Acetonitril aufgenommen und mit 0,1 molarer Salzsäurelösung versetzt, wobei ein feiner Niederschlag ausfällt. Dieser Niederschlag wird mittels Zentrifuge

separiert und mehrfach mit Acetonitril digeriert. Es entstehen 190 mg (0,315 mmol; 63 %) eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 3,34 (d, 4H ($J = 13,2$ Hz), H-7); 4,31 (d, 4 H ($J = 13,2$ Hz), H-7); 5,06 (s, 4 H, H-28); 6,65 (m, 2 H, H-20); 6,74 (m, 2 H, H-6); 6,89 (m, 4 H, H-15/19); 7,04 (m, 4 H, H-1/5); 7,37 (m, 6 H, H-31/32/33); 7,64 (m, 4 H, H-30/34); 7,81 (s, 2 H, OH)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 31,40; 78,37; 118,91; 125,42; 127,45; 127,93; 127,98; 128,46; 128,74; 129,01; 133,21; 136,74; 151,86; 153,34

Schmelzpunkt: 238-239 °C (238-239 °C¹⁰³)

Elementaranalyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{36}\text{O}_4$ = C 83,42 H 6,00 ; gefunden: C 82,08; H 6,16

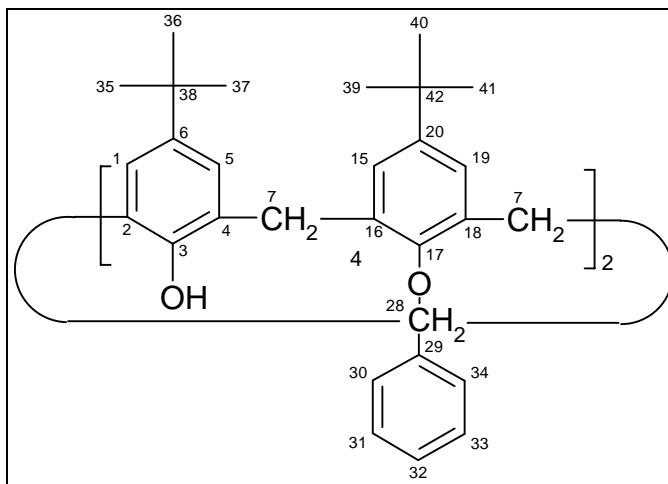
Massenspektrum: 604 (M^+ ; 10,6); 513 (4,0); 301 (2,3); 287 (2,2); 225 (2,9); 211 (5,6); 209 (3,2); 197 (5,4); 195 (9,0); 181 (5,4); 165 (3,2); 152 (2,3); 119 (14,7); 91 (100)

9.2.13 Darstellung von 26,28-Dibenzyl-5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,27-dihydroxy-calix[4]aren W4

Ansatz:

3,24 g (5,00 mmol) 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]aren; 0,69 g (5,0 mmol) Kaliumcarbonat; 0,85 g (17,00 mmol) Benzylbromid

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührstab wird unter Argonatmosphäre das 5,11,17,23-Tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxy-calix[4]aren mit dem Kaliumcarbonat in 200 ml absolutem Acetonitril vorgelegt und Benzylbromid durch ein Septum langsam zugegeben. Die Reaktions-



mischung wird für vier Stunden unter Rückfluß gehalten. Nach weiteren 12 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel an einem Rotationsverdampfer entfernt und mit 20 ml einer 0,1 m Salzsäurelösung versetzt, wobei ein feiner Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird mit Methanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Eine Reinigung des Reaktionsgemisches erfolgt säulenchromatographisch (SiO_2 , n-Hexan/Dichlormethan = 1/1). Nach Trocknung am Ölpumpenvakuum erhält man 2,98 g (3,6 mmol; 72 %) eines weißen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 0,94 (s, 18 H, H-39/40/41); 1,28 (s, 18 H, H-35/36/37); 3,26 (d, 4 H ($J = 12,8$ Hz), H-7); 4,28 (d, 4 H ($J = 12,8$ Hz), H-7); 5,05 (s, 4 H, H-28); 6,78 (s, 4 H, H-15/19); 7,04 (s, 4 H, H-1/5); 7,28 (s, 2 H, OH); 7,35 (m, 6 H, H-30/31/32); 7,64 (m, 4 H, H-30/34)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 30,99 (C-35/36/37); 31,67 (C-7); 31,71 (C-39/40/41); 33,79 (C-38); 33,92 (C-42); 77,93 (C-28); 124,96 (C-1/5); 125,48 (C-14/15); 127,34 (C-31/33); 127,67 (C-2/4); 127,77 (C-32); 128,60 (C-30/34); 132,57 (C-16/18); 137,18 (C-29); 141,28 (C-6); 146,94 (C-20); 149,78 (C-3); 150,75 (C-17)

Schmelzpunkt: 240 - 241 °C Lit.(239-241°C¹⁰⁴)

9.2.14 Darstellung der Ammonium- bzw. Iminiumsalze

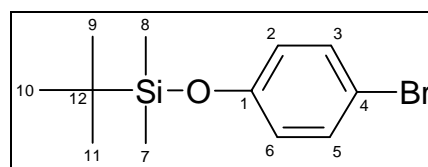
Allgemeine Arbeitsvorschrift:

10 g des entsprechenden Amins bzw. Imins werden mit einem Äquivalent Methyl-iodid bzw. Ethyliodid in 100 ml Benzol versetzt. Falls es nicht zu einem Niederschlag kommt, wird die Reaktionsmischung erwärmt und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, umkristallisiert und am Ölpumpenvakuum getrocknet.

9.2.15 Darstellung von (4-Brom-phenoxy)tert-butyl-dimethylsilan

Ansatz:

29,1 g (168,4 mmol) 4-Brom-phenol; 25,5 g
(169 mmol) tert-Butyl-dimethylsilylchlorid; 25 ml
Triethylamin



4-Brom-phenol wird in einem 250 ml-Kolben in 60 ml absolutem Tetrahydrofuran gelöst und mit tert-Butyl-dimethylsilylchlorid und Triethylamin unter Argonatmosphäre versetzt. Diese Reaktionsmischung wird für sechs Stunden unter Rückfluß gehalten. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 200 ml Dichlormethan und 80 ml Wasser versetzt und in einen Scheidetrichter überführt. Die organische Phase wird zweimal mit 50 ml einer 0,1 molaren Natriumhydroxidlösung und einmal mit 150 ml einer gesättigten Kochsalzlösung gewaschen. Nach Trocknung über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach Destillation (92 °C, $1,4 \cdot 10^{-2}$ mbar) werden 40 g (139,2 mmol; 83 %) einer klaren Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 0,21 (s, 6 H, H-7/8); 0,99 (s, 9 H, H-9/10/11); 6,72 (d, 2 H, H-2/6); 7,32 (d, 2 H, H-3/5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = -4,50 (C-7/8); 18,15 (C-12); 25,61 (C-9/10/11); 113,61 (C-4); 121,87 (C-2/6); 132,27 (C-3/5); 154,80 (C-1)

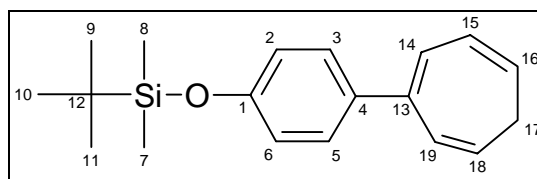
Massenspektrum: 288 (M^+)

Elementaranalyse: $C_{12}H_{19}OSiBr$ = C 50,17; H 6,66 gefunden: C 50,37; H 6,13

9.2.16 Darstellung von tert-Butyl[4-(cyclohepta-1,3,6-trienyl)-phenoxy]dimethylsilan

Ansatz:

30 g (0,104 mol) (4-Brom-phenoxy)tert-butyl-dimethylsilan; 12,75 g (0,104 mol) 7-Methoxycyclohepta-1,3,5-trien; 2,55 g (0,104 mol) Magnesiumspäne



Das Magnesium wird in einem 250 ml-Kolben mit Rückflußkühler in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt und mit Dichlorethan aktiviert. Durch einen Tropftrichter wird das in 60 ml aufgelöste (4-Brom-phenoxy)-tert-butyl-dimethylsilan langsam zugetropft, so daß die Reaktionslösung gelinde siedet. Die Reaktionslösung wird nach beendeter Zugabe noch für fünf Stunden bei einer Ölbadtemperatur von 60 °C gerührt, bis sich das gesamte Magnesium aufgelöst hat. Das 7-Methoxycyclohepta-1,3,5-trien wird langsam zugetropft und die Reaktionslösung für weitere zwei Stunden bei 60 °C gerührt. Nach vorsichtiger Zugabe einer wässrigen Natriumhydrogencarbonatlösung wird das Reaktionsprodukt dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Eine Reinigung erfolgt mittels Destillation (158 °C, $1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar). Man erhält 18,5 g (61,98 mmol; 61 %) eines Feststoffes.

1H -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] = 0,20 (s, 6 H, H-7/8); 0,99 (s, 9 H, H-9/10/11); 2,29 (t, 2 H, H-17); 5,34 - 5,53 (m, 2 H, H-16/18); 6,23 (m, 1 H, H-15); 6,40 (d, 1 H, H-19); 6,81 (2 H, H-2/6); 6,85 (d, 1 H, H-14); 7,32 (d, 2 H, H-3/5)

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ [ppm] = -4,41 (C-7/8); 18,16 (C-12); 25,68 (C-9/10/11); 27,90 (C-17); 119,88 (C-2/6); 121,26 (C-16/18); 126,58 (C-15/19); 127,41 (C-14); 127,88 (C-3/5); 135,41 (C-4); 142,47 (C-13); 155,09 (C-1)

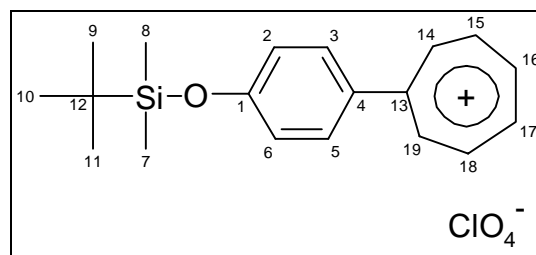
Massenspektrum: m/z : 298 (M^+ ; 10,5); 265 (10,5); 242 (18,8); 241 (54,9); 225 (25,6); 165 (31,9); 163 (15,9); 152 (13,8); 135 (11,5); 120 (11,2); 115 (10,0); 91 (100); 75 (27,3); 73 (44,3); 65 (10,7)

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{OSi}$ = C 76,48; H 8,78 gefunden: C 75,50; H 7,80

9.2.17 Darstellung von tert-Butyl(4-cycloheptatrienyl-phenoxy)dimethylsilan-perchlorat

Ansatz:

13 g (43,5 mmol) tert-Butyl-(4-cyclohepta-1,3,6-trienyl-phenoxy)-dimethylsilan;
14,93 g (43,5 mmol) Tritylperchlorat



Das tert-Butyl-(4-cyclohepta-1,3,6-trienyl-phenoxy)-dimethylsilan wird in 30 ml trockenem Dichlormethan aufgelöst und mit Tritylperchlorat versetzt. Diese Reaktionsmischung wird für drei Stunden unter Rückfluß gehalten. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wird die Reaktionslösung mit 600 ml Methyl-tert-butylether versetzt, wobei das Tropyliumsalz ausfällt. Nach Trocknung am Ölpumpenvakuum werden 15,52 g (39,1 mmol; 90 %) Tropyliumsalz erhalten.

^1H -NMR (CD_3CN) δ [ppm] = 0,31 (s, 6 H, H-7/8); 1,02 (s, 9 H, H-9/10/11); 7,18 (d, 2 H, H-2/6); 7,94 (d, 2 H, H-3/5); 8,87 - 8,98 (m, 4 H, H-15/16/17/18); 9,25 (d, 2 H, H-14/19)

^{13}C -NMR (CD_3CN) δ [ppm] = -4,32 (C-2/8); 18,86 (C-12); 25,78 (C-9/10/11); 122,82 (C-3/5); 132,50 (C-4); 133,75 (C-2/6); 152,52/ 152,80/ 153,24 (C-14/15/16/17/18/19); 162,04 (C-13); 168,59 (C-1)

FABMS (Nitrophenyloctylether): 297 (M^+ , $-\text{ClO}_4$)

Schmelzpunkt: 75 - 77 °C

λ_{max} (Acetonitril) = 448 nm

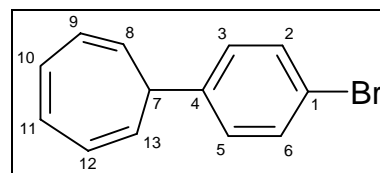
9.2.18 Darstellung von 1-Brom-[4-(cyclohepta-2,4,6-trienyl)]benzol 14

Ansatz:

39,81 g (0,18 mol) 1,4-Dibrombenzol; 23 g (0,18 mol)

7-Methoxycyclohepta-1,3,5-trien; 4,56 g (0,18 mol)

Magnesiumspäne



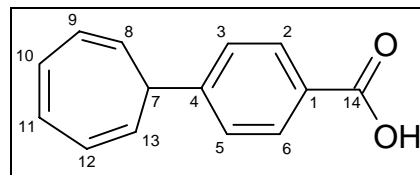
Die Reaktion erfolgt analog einer Literaturvorschrift⁴⁴. Zur Aufarbeitung des Produktes erfolgt keine Vakuumdestillation, da sonst ein Isomerengemisch erhalten wird. Eine Reinigung des Reaktionsgemisches erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel; n-Hexan). Man erhält 28,78 g (0,15 mol; 83 %) einer farblosen isomerenreinen Flüssigkeit.

^1H -NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 2,70 (t, 1 H; H-7); 5,33 (m, 2 H; H-8/13); 6,23 (m, 2 H; H-9/12); 6,72 (m, 2 H; H-10/11); 7,17 (d, 2 H; H-3/5); 7,43 (d, 2 H; H-2/6)

^{13}C -NMR (CDCl_3) δ [ppm] = 44,58 (C-7); 120,31 (C-1); 124,70 (C-8/13); 125,46 (C-2/6); 129,25 (C-9/12); 130,96 (C-10/11); 131,65 (C-3/5); 142,71 (C-4)

9.2.19 Darstellung von 4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)benzoesäure 15

Ansatz: 28,77 g (0,117 mol) 1-Brom-4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)benzol; 73 ml (0,117 mol) einer 1,6 molaren Butyl-Lithium-Lösung in n-Hexan; Trockeneis



In einem 2 l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Gaseinleitungsrohr und Tropftrichter wird 1-Brom-4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)benzol in 250 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt und mittels Kühlbad (Trockeneis/Aceton) auf - 75 °C gebracht. Zu dieser hellgelben Lösung wird langsam bei - 75 °C die Butyl-Lithium-Lösung zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung dunkelgelb färbt. In einem separaten 2 l-Kolben wird Trockeneis vorgelegt und das gasförmige Kohlendioxid über ein Gaseinleitungsrohr innerhalb von 20 Stunden unter Rühren zugegeben. Während der Zugabe wird das Kühlbad entfernt, und die Reaktionsmischung erwärmt sich auf Raumtemperatur. Die Reaktion wird durch Zugabe von Eis, 200 ml destilliertem Wasser, sowie 100 ml einer 2 molaren Salzsäurelösung abgebrochen. Die wäßrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und an einem Rotationsverdampfer eingeeengt. Der gelbliche Feststoff wird mit Ethanol umkristallisiert. Dabei entstehen 13,3 g (0,66 mol; 54 %) eines gelben Feststoffs.

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 2,85 (t, 1 H; H-7); 5,41 (m, 2 H; H-8/13); 6,29 (m, 2 H, H-9/12); 7,47 (m, 2 H; H10/11); 7,48 (d, 2 H; H-3/5); 8,13 (d, 2 H; H-2/6); 10,78 (br s; 1 H; OH)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 45,18 (C-7); 124,84 (C8/13); 124,96 (C-2/6); 127,74 (C-9/12); 130,68 (C-10/11); 131,03 (C-3/5); 150,07 (C-4); 172,22 (C-14)

Schmelzpunkt: 139 - 140°C (139-142°C⁹⁸)

Massenspektrum: m/z : 212 (M⁺; 23,8); 195 (11,7); 181 (5,6); 152 (38,0); 139 (7,0); 115(10,8); 91 (16,3)

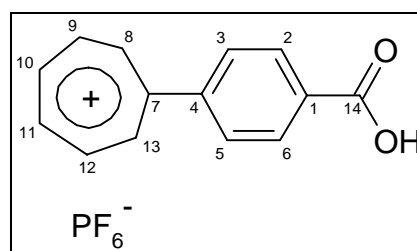
Infrarot-Spektrum (KBr): 3009 (m); 2668 (w); 2549 (w); 1683 (s); 1610 (m); 1423 (m); 1293 (m); 701 (m)

Elementaranalyse $C_{14}H_{12}O_2$ = C 79,22; H 5,70; gefunden: C 77,13; H 6,23

9.2.20 Darstellung von 4-Cycloheptatrienylum-benzoesäure-hexafluorophosphat

Ansatz:

190 mg (1,11 mmol) 4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)-benzoesäure; 474 mg (1,22 mmol) Tritylhexafluorophosphat



4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)benzoesäure wird in einem 50 ml-Zweihalskolben vorgelegt und mit 10 ml Dichlormethan versetzt. Zu dieser Suspension wird über einen Tropftrichter das in 10 ml Dichlormethan gelöste Tritylhexafluorophosphat zugetropft, wobei sich eine dunkelbraune Reaktionslösung ausbildet. Nach 20 Minuten entsteht eine gelbliche Reaktionslösung, die für weitere 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wird, wobei sich ein bräunlicher Niederschlag bildet. Der Überstand wird vorsichtig dekantiert, und der Niederschlag wird anschließend zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Zur weiteren Reinigung wird der viskose Feststoff mit Dichlormethan versetzt und 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Nach Filtration und Entfernung des Lösungsmittels am Ölpumpenvakuum erhält man 286 mg (0,804 mmol; 73 %) eines hellbraunen Feststoffs.

1H -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] = 8,01 (d, 2 H, H-2/6); 8,28 (d, 2 H, H-3/5); 9,15 (m, 4 H, H-9/10/11/12); 9,37 (m, 2 H, H-8/13)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$) δ [ppm] = 131,33; 131,78; 133,77; 143,69; 154,38; 154,71; 155,75; 166,65; 167,46

Schmelzpunkt: 182 - 184 °C

Elementaranalyse: $C_{14}H_{11}O_2PF_6$ = C 47,01; H 3,11; gefunden: C 48,18; H 3,38

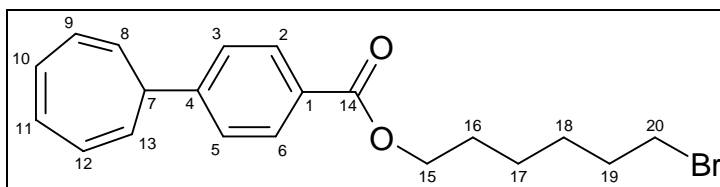
Infrarot-Spektrum (KBr): 3124 (w); 3005 (w); 1602 (m); 1531 (m); 1510 (m); 1405 (m); 834 (s); 742 (m); 559 (m)

λ_{\max} (Acetonitril) = 356 nm

9.2.21 Darstellung von 4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)benzoesäure-6-bromhexylester 16

Ansatz:

4 g (18,87 mmol) 4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)benzoesäure;
2,4 ml (28 mmol) Thionylchlorid;
3,417 g
(18,87 mmol) 6-Brom-hexan-1-ol



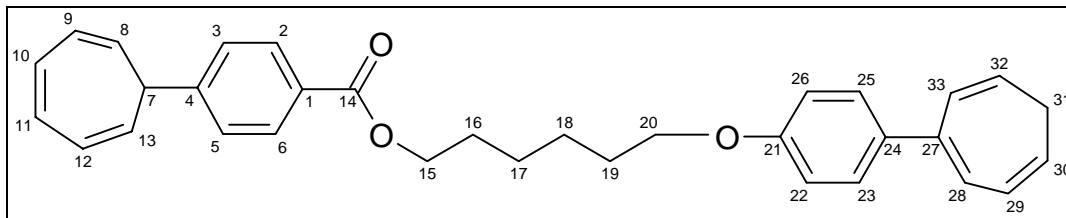
Die 4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)benzoesäure wird in einem 50 ml Kolben mit Rückflußkühler in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt. Zu dieser klaren Lösung wird Thionylchlorid zugegeben. Die Reaktionslösung wird für vier Stunden bei einer Badtemperatur von 85 °C unter Rückfluß gehalten. Dabei kommt es zu einer Farbvertiefung von hellbraun zu schwarzbraun. Das Lösungsmittel und das restliche Thionylchlorid werden am Wasserstrahlvakuum entfernt, wodurch eine dunkelbraunschwarze, ölige Substanz erhalten wird. Ohne weitere Aufarbeitung wird diese ölige Substanz in 10 ml trockenem Pyridin aufgelöst, und das 6-Bromhexan-1-ol wird langsam zugetropft, wobei sich die Viskosität der Reaktionslösung leicht erhöht. Die Reaktionsmischung wird für weitere 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und durch Zugabe von Eis und einer 0,5 molaren Salzsäurelösung angesäuert. Nach Zugabe von gesättigter Kochsalzlösung kann das Produkt durch dreimalige Extraktion mit Dichlormethan separiert werden. Nach Trocknung der organischen Phase über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am

Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (SiO₂; Dichlormethan/n-Hexan = 1/1). Es werden 2,07 g (5,5 mmol; 30 %) einer viskosen gelben Flüssigkeit erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 1,48 (m, 4 H, H-17/18); 1,76 (m, 4 H, H-16/19); 2,80 (t, 1 H, H-7); 3,50 (t, 2 H, H-20); 4,31 (t, 2 H, H-15); 5,37 (m, 2 H, H-8/13); 6,24 (m, 2 H, H-9/12); 6,72 (m, 2 H, H-10/11); 7,43 (d, 2 H, H-3/5); 8,02 (d, 2 H, H-2/6)

¹³C-NMR (CDCl₃) δ [ppm] = 25,32/ 26,47/ 28,53/ 32,37/ 44,82 (C-16/17/18/19/20); 45,04 (C-7); 64,66 (C-15); 124,84 (C-8/13); 125,03 (C-2/6); 127,55 (C-9/12); 128,09 (C-1); 130,01 (C-10/11); 130,98 (C-3/5); 148,98 (C-4); 166,51 (C-14)

9.2.22 Darstellung von 4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)benzoesäure-6-[4-(cyclohepta-1,3,6-trienyl)phenoxy]hexylester 17



Ansatz:

500 mg (1,33 mmol) 4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)benzoesäure-6-brom-hexylester; 270 mg (1,46 mmol) 4-(Cyclohepta-1,3,6-trienyl)phenol; 200 mg (4,92 mmol) Natriumhydrid (60 %ig in Paraffinöl)

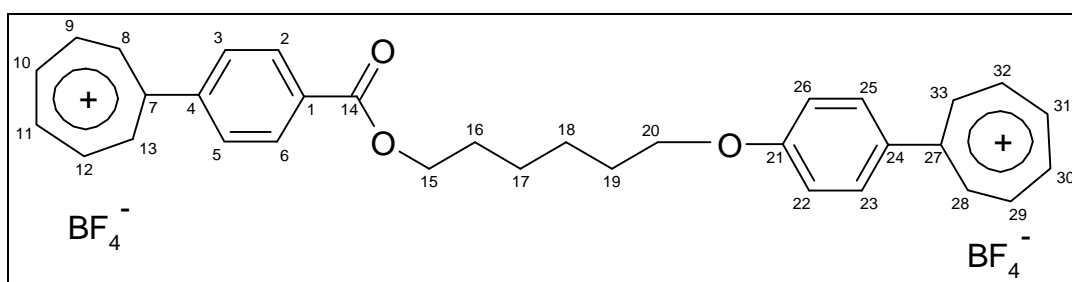
Das 4-(Cyclohepta-1,3,6-trienyl)phenol (enthält zu 8 % 4-(Cyclohepta-1,3,5-trienyl)phenol) wird in einem 50 ml Zweihalskolben vorgelegt und in 15 ml trockenem Dimethylformamid aufgelöst. Zu dieser Lösung wird vorsichtig unter Argonatmosphäre das aktivierte Natriumhydrid zugefügt, wobei es zu einer Wasserstoffentwicklung kommt. Diese Reaktionsmischung wird solange auf 50 °C erwärmt, bis keine Wasserstoffentwicklung mehr zu erkennen ist. Zu dieser klaren,

dunkelbraunen Lösung wird der 4-Cyclohepta-2,4,6-trienyl-benzoesäure-6-bromhexylester durch ein Septum zugegeben und weitere vier Stunden bei 50 °C gerührt. Danach wird die Reaktionslösung dünnschichtchromatographisch verfolgt und für weitere sechs Tage bei Raumtemperatur gerührt. Zu dieser Reaktionslösung wird vorsichtig 5 ml destilliertes Wasser hinzugefügt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch schnell in 200 ml Wasser gegossen und diese wäßrige Phase dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erfolgt eine säulenchromatographische Reinigung des Rohproduktes (SiO_2 ; Dichlormethan/n-Hexan = 1/1). Es resultieren 190 mg (0,397 mmol; 30 %) eines hydrolyseempfindlichen gelben Öles, das zu ca. 8 % mit 4-(Cyclohepta-2,4,6-trienyl)benzoesäure-6-[4-(cyclohepta-1,3,5-trienyl)phenoxy]-hexylester versetzt ist.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 1,41 (br s, 4 H, H-17/18); 1,67 (br s, 4 H, H-16/19); 2,18-2,25 (m, 3 H, H-7/31); 3,82 (t, 2 H, H-20); 4,20 (t, 2 H, H-15); 5,29-5,44 (m, 4 H, H-8/13/30/32); 6,10-6,23 (m, 4 H, H-9/12/29/33); 6,62-6,76 (m, 3 H, H-10/11/28); 6,71 (d, 2 H, H-22/26); 7,25 (d, 2 H, H-23/25); 7,26 (d, 2 H, H-3/5); 7,87 (d, 2 H, H-2/6)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3) δ [ppm] = 23,18; 26,28; 26,34; 28,39; 28,47; 29,16; 29,63; 30,19; 32,36; 65,32; 68,25; 114,68; 115,13; 120,02; 121,62; 121,83; 127,11; 127,28; 127,68; 127,88; 127,94; 129,06; 129,37; 130,05; 130,53; 131,30; 132,87; 135,20; 138,56; 142,96; 145,89; 159,05; 166,95

9.2.23 Darstellung von 4-Cycloheptatrienylm-benzoesäure-6-(4-cycloheptatrienylm-phenoxy)hexylester-bis(tetrafluoroborat) 18



Ansatz:

180 mg (0,38 mmol) 4-Cyclohepta-2,4,6-trienyl-benzoesäure-6-(4-cyclohepta-2,4,6-trienyl-phenoxy)-hexylester; 264 mg (0,80 mmol) Trityltetrafluoroborat

In einem 50 ml-Kolben wird **17** in 5 ml Dichlormethan vorgelegt und das Trityltetrafluoroborat zugegeben, wobei sich eine Farbvertiefung nach dunkelbraun einstellt. Diese Reaktionsmischung wird für zwei Stunden bei 50 °C erwärmt und anschließend für weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei kommt es zur Ausbildung eines viskosen braunen Niederschlags. Der Überstand wird vorsichtig abgehoben und der Niederschlag jeweils dreimal mit Dichlormethan und Diethylether gewaschen. Nach Umfällung aus Acetonitril und Diethylether resultieren 150 mg (0,23 mmol; 61%) eines braunen Feststoffs.

¹H-NMR (CD₃CN) δ [ppm] = 1,55 (m, 4 H, H-17/18); 1,83 (m, 4 H, H-16/19); 4,12 (t, 2 H, H-20); 4,36 (t, 2 H, H-15); 7,17 (d, 2 H, H-22/26); 7,93 (d, 2 H, H-23/25); 8,01 (d, 2 H, H-2/6); 8,21 (d, 2 H, H-3/5); 8,80 - 8,94 (m, 4 H, H-29/30/31/32), 9,12 - 9,23 (m, 6 H, H-9/10/11/12/28/33); 9,35 (m, 2 H, H-8/13)

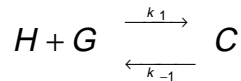
¹³C-NMR (CD₃CN) δ [ppm] = 26,16/ 26,31 (C-18/18); 29,14/ 29,49 (C-16/19); 66,39 (C-15); 69,55 (C-20); 131,21/ 134,29 (C-7/27); 131,35/ 131,43/ 133,81 (C-2/3/5/6/22/23/25/26); 143,68 (C-1); 151,78/ 152,40/ 152,95 (C-28/29/30/31/32/33); 154,61/ 154,77/ 154,88 (C-8/9/10/11/12); 164,85/ 166,26/ 167,37/ 168,20 (C-4/14/21/24/)

λ_{\max} (Acetonitril) = 359 nm; 436 nm

9.3 NMR-Titration

Theoretische Grundlagen:

Betrachtet wird eine Komplexbildung zwischen einem Wirt (H) und einem Gast (G):



Als Maß für die Stärke des Komplexes wird die Gleichgewichtskonstante K bestimmt mit

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C]}{[H][G]} = \frac{n_c}{n_h[G]} = \frac{n_c}{(1-n_c)[G]}$$

Im Falle eines langsamen Austausches folgt für K:

$$K = \frac{n_c / [H_0]}{(1-n_c)(R-n_c)} \quad \text{mit } R = \frac{[G_0]}{[H_0]}$$

Für einen schnellen Austausch ergibt sich für den Molenbruch des Komplexes (n_c) folgender Ausdruck:

$$n_c = \frac{\delta_h - \delta}{\delta_h - \delta_c}$$

δ stellt die beobachtete chemische Verschiebung, δ_h bzw. δ_c stellen die chemischen Verschiebungen des Wirtes bzw. des Komplexes dar.

Nach dem Einsetzen des Molenbruches in die Gleichung zur Bestimmung der Komplexbildungskonstanten resultiert eine quadratische Gleichung:

$$\frac{n_c}{K[H]_0} = (1-n_c)(R-n_c) = R - (R+1)n_c + (n_c)^2$$

oder

$$(n_c)^2 - \left(1 + R + \frac{1}{K_c[H]_0} \right) + R = 0$$

Die beobachtete chemische Verschiebung ist dann eine Funktion von $[H_0]$, $[G_0]$, δ_h , δ_c , und K .

als Lösung dieser quadratischen Gleichung folgt:

$$\delta = \delta_h - \left(\frac{\Delta\delta}{2} \right) (b - \sqrt{b^2 - 4R})$$

mit

$$b = 1 + R + \frac{1}{(K[H_0])}$$

die beobachtete chemische Verschiebung wird als complexation-induced shift (CIS) bezeichnet.

In einer NMR-Titration wird das Verhältnis R der Komponenten, die den Komplex bilden, variiert und der daraus resultierende CIS gemessen. Die zu beobachtende Komponente wird gewöhnlich als Unterschlußkomponente eingesetzt.

Im folgenden sind die jeweiligen Verhältnisse in den untersuchten NMR-Titrationen mit den resultierenden CIS-Werten wiedergegeben. Unterstrichen sind die jeweils beobachteten Signallagen.

Wirt: **W1**Gast: **G1** Konzentration [mmol/l]: 2,38

Lösungsmittel: Chloroform

R = [W] / [G]	Signallage [Hz]; R-Phe-N ⁺ (CH ₃) ₃	Signallage [Hz]; R'-Phe-CH ₃
0	1195,8	727,9
1,13	1139,7	697,7
1,74	1126,1	690,2
3,92	1073,0	660,1
8,45	691,87	-
10,45	949,44	-

Wirt: **W1**Gast: **G2** Konzentration [mmol/l]: 1,76

Lösungsmittel: Chloroform

R = [W] / [G]	Signallage [Hz]; <u>Alpha-Trp-Phe-R</u>
0	2777,9
1,06	2686,2
2,93	2608,3
4,83	2557,8
10,36	2496,8
13,76	2477,6
20,34	2457,2

Wirt: **W1**Gast: **G2** Konzentration [mmol/l]: 1,76

Lösungsmittel: Aceton

R = [W] / [G]	Signallage [Hz]; <u>Alpha-Trp-Phe-R</u>
0	2893
2,00	2851
3,18	2821
4,94	2760
9,30	2691
13,88	2650
16,00	2635

Wirt: **W1**Gast: **G4**

Konzentration [mmol/l]: 7,60

Lösungsmittel:

Chloroform

R = [W] / [G]	Signallage [Hz] ; <u>Alpha-Trp-Phe-R</u>
0	2788,4
3,82	2656,2
5,72	2608,7
8,72	2566,5
13,37	2533,3
19,09	2500,9
22,09	2490,0

Wirt: **W1**Gast: **G5**

Konzentration [mmol/l]: 1,67

Lösungsmittel:

Chloroform

R = [W] / [G]	Signallage [Hz]; R-Phe-N ⁺ (<u>CH</u> ₃) ₂
0	981,8
1,37	933,9
2,62	920,1
4,47	891,4
6,83	859,7
10,56	830,7
14,41	817,6

Wirt: **W1**Gast: **G6**

Konzentration [mmol/l]: 1,08

Lösungsmittel:

Chloroform

R = [W] / [G]	Signallage [Hz]; Phe- <u>CH</u> ₂ -R
0	1494,6
2,31	1489,3
5,39	1482,9
9,25	1474,6
11,75	1470,1
15,23	1462,6
18,70	1456,9
25,26	1442,6

Wirt: **W1**Gast: **G7**

Konzentration [mmol/l]: 1,52

Lösungsmittel:

Chloroform

R = [W] / [G]	Signallage [Hz]; Phe-N ⁺ (CH ₃) ₃
0	1208,6
2,70	1193,9
4,36	1186,0
6,22	1179,3
10,79	1160,4
17,22	1141,6
27,39	1119,4

Wirt: **W1**Gast: **G8**

Konzentration [mmol/l]: 4,05

Lösungsmittel:

Chloroform

R = [W] / [G]	Signallage [Hz]; RN ⁺ CH ₃
0	1419,6
1,64	1300,9
2,20	1251,6
3,07	1220,3
3,28	-
3,89	-
4,82	1175,87

Wirt: **W1**Gast: **G9**

Konzentration [mmol/l]: 1,87

Lösungsmittel:

Chloroform

R = [W] / [G]	Signallage [Hz]; RR'N ⁺ CH ₃
0	1228,9
1,77	1107,3
2,54	1083,6
4,65	1028,6
7,52	947,6
11,95	896,3
13,50	887,6
17,59	843,6

Wirt: **W1**Gast: **G10**

Konzentration [mmol/l]: 64,21

Lösungsmittel:

Chloroform

R = [W] / [G]	Signallage [Hz]; Phe- <u>CH</u> ₂ -R
0	1447,5
0,04	1442,2
0,12	1436,9
0,21	1430,2
0,29	1423,4
0,53	1409,1
0,64	1404,6

Wirt: **W1**Gast: **G11**

Konzentration [mmol/l]: 1,97

Lösungsmittel:

Chloroform

R = [W] / [G]	Signallage [Hz]; RR'N ⁺ CH ₂ - <u>CH</u> ₃
0	1522,1
1,37	1422,3
8,00	1239,9
10,63	1175,1
22,63	1155,5

Wirt: **W2**Gast: **G2**

Konzentration [mmol/l]: 1,71

Lösungsmittel:

Chloroform

R = [W] / [G]	Signallage [Hz] ; <u>Alpha</u> -Trp-Phe-R
0	2779,0
2,09	2733,0
3,28	2709,0
5,81	2674,0
12,06	2610,0
14,30	2590,0
26,66	2540,0

Wirt: **W2**Gast: **G8**

Konzentration [mmol/l]: 3,67

Lösungsmittel:

Chloroform

R = [W] / [G]	Signallage [Hz] RN^+CH_3
0	2433,0
0,97	2401,1
1,52	2388,0
3,75	2342,3
4,65	2326,5

Wirt: **W3**Gast: **G2**

Konzentration [mmol/l]: 1,06

Lösungsmittel:

Chloroform

R = [W] / [G]	Signallage [Hz] ; Alpha-Trp-Phe-R
0	2778,2
2,19	2638,1
4,06	2563,1
6,88	2530,3
10,00	2499,8
15,32	2478,7
18,44	2470,0
27,20	2454,2

Wirt: **W3**Gast: **G3**

Konzentration [mmol/l]: 0,96

Lösungsmittel:

Chloroform

R = [W] / [G]	Signallage [Hz] RN^+CH_3
0	1442,6
2,08	1306,2
3,46	1271,6
4,84	1235,8
5,88	1218,8
9,34	1176,3
13,84	1143,1
20,76	1114,1
30,44	1087,7

Wirt: **W4**Gast: **G2**

Konzentration [mmol/l]: 1,66

Lösungsmittel:

Chloroform

R = [W] / [G]	Signallage [Hz] ; <u>Alpha-Trp-Phe-R</u>
0	2778,3
2,76	2754,1
4,21	2744,3
6,96	2725,1
12,33	2699,1
14,80	2689,7
19,88	2679,5

Wirt: **W4**Gast: **G3**

Konzentration [mmol/l]: 0,86

Lösungsmittel:

Chloroform

R = [W] / [G]	Signallage [Hz] <u>RN⁺CH₃</u>
0	1442,6
4,19	1408,7
9,50	1371,8
16,76	1335,6
24,58	-
34,08	1257,6
42,74	1224,9
49,73	1203,4
61,46	1181,5

10 Literaturverzeichnis

- ¹ Bekanntmachung des bmb+f vom 11.03.1998. Erschienen im Bundesanzeiger am 18.03.1998; nachzulesen unter <http://www.nanonet.de/aus0.htm>
- ² Xia, Y.; Whitesides, G. M., *Angew. Chem.*, **1998**, 110(5), 568-594.
- ³ Vögtle, F., *Supramolekulare Chemie*, Elschenbroich, C., Hensel, F., Hopf, H. (eds.), 2. Auflage ed., Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, 1992.
- ⁴ Klug, A., *Angew. Chem.*, **1983**, 95, 579.
- ⁵ Philp, D.; Stoddart, J. F., *Angew. Chem.*, **1996**, 108(11), 1242-1286.
- ⁶ a) Cram, D. J., *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1041-1052.
b) Pedersen, C. J., *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 1053-1059.
c) Lehn, J. M., *Angew. Chem.*, **1988**, 100, 91-116.
- ⁷ Schneider, H.-J., *Angew. Chem.*, **1991**, 103(11), 1419-1439.
- ⁸ Schill, G.; Beckmann, W.; Vetter, W., *Chem. Ber.*, **1980**, 113, 941-954.
- ⁹ Belohradsky, M.; Raymo, F.; Stoddart, J., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, **1996**, 61, 1-43.
- ¹⁰ Kessler, H., *Methoden der organischen Chemie*, Vol. V/1d, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1972**, 303-416.
- ¹¹ Jacobi, D.; Wendel, V.; Abraham, W., *J. Inf. Rec.*, **1996**, 23, 143-146.
- ¹² Jacobi, D.; Abraham, W., *Tetrahedron Lett.*, **1996**, 37(42), 7493-7496.
- ¹³ Jacobi, D.; Abraham, W.; Pischel, U.; Grubert, L.; Schnabel, W.; eingereicht
- ¹⁴ Asao, T., Oda, M., *Methoden der organischen Chemie*, Vol. V/2c Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1985**, 49-85.
- ¹⁵ Cram, D. J.; Steinberg, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 5691-5704.
- ¹⁶ Patterson, A. M., Capell, L.T., Walker, D. F., *The Ring Index*, 2nd ed., American Chemical Society, Washington D. C., 1966.
- ¹⁷ Gutsche, C. D.; Muthukrishnan, R., *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 4905-4906.
- ¹⁸ Gutsche, C. D., *Top. Curr. Chem.*, **1984**, 123, 1-48.
- ¹⁹ Baeyer, A., *Ber.*, **1872**, 5, 25.
- ²⁰ Baekeland, L. H., *U. S. Patent 942,699*, **1908**, Oktober.
- ²¹ Zinke, A.; Ziegler, E., *Ber.*, **1944**, 77, 264-272.
- ²² Gutsche, C. D.; Dhawan, B.; No, K. H.; Muthukrishnan, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 3782-3792.
- ²³ Gutsche, C. D.; Iqbal, M., *Org. Synthesis*, **1990**, 68, 234-237.
- ²⁴ Gutsche, C. D.; Dhawan, B.; Leonis, M.; Stewart, D., *J. Org. Chem.*, **1990**, 68, 238.
- ²⁵ Munch, J. H.; Gutsche, C. D., *Org. Synthesis*, **1990**, 68, 243-246.

-
- ²⁶ Böhmer, V., *Liebigs Ann.*, **1997**, 2019-2030.
- ²⁷ Kämmerer, H.; Happel, G.; Böhmer, V.; Rathy, D., *Monatshefte für Chemie*, **1978**, 109, 767-773.
- ²⁸ Gutsche, C. D., *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1989.
- ²⁹ Höberg, A. G. S., *J. Org. Chem.*, **1980**, 45, 4498-4500. Höberg, A. G. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 6046-6050.
- ³⁰ Perrin, M.; Oehler, D.; Vincens, J.; Böhmer, V., *A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht, 1991.
- ³¹ Gutsche, C. D.; Bauer, L. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107(21), 6052-6059.
- ³² Kämmerer, H.; Happel, G.; Caesar, F., *Macromol. Chem.*, **1972**, 162, 179.
- ³³ Shinkai, S.; Vincens, J.; Böhmer, V., *A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht, 1991.
- ³⁴ Jaime, C.; Mendoza, J.; Prados, P.; Nieto, P.; Sanchez, C., *J. Org. Chem.*, **1991**, 56(10), 3372-3376.
- ³⁵ Kanamathareddy, S.; Gutsche, C. D., *J. Org. Chem.*, **1994**, 59(14), 3871-3879.
- ³⁶ Magrans, J.; Mendoza, J.; Pons, M.; Prados, P., *J. Org. Chem.*, **1997**, 62(13), 4518-4520.
- ³⁷ Jaime, C.; Mendoza, J.; Prados, P.; Nieto, P.; Sanchez, C., *J. Org. Chem.*, **1991**, 56(10), 3372-3376.
- ³⁸ Iwamoto, K.; Araki, K.; Shinkai, S., *Tetrahedron*, **1991**, 47(25), 4325-4342.
Iwamoto, K.; Araki, K.; Shinkai, S., *J. Org. Chem.*, **1991**, 56(16), 4955-4962.
- ³⁹ Collins, E. M.; McKervey, M. A.; Madigan, E.; Moran, M. B.; Owens, M.; Ferguson, G.; Harris, S. J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1991**, 3137-3142.
Collins, E. M.; McKervey, M. A.; Harris, S. J., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1989**, 372-374.
- ⁴⁰ Iwamoto, K.; K. Araki; Shinkai, S., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1991**, 1611-1613.
- ⁴¹ Mogck, O.; Böhmer, V.; Ferguson, G.; Vogt, W., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1996**, 1711-1715.
- ⁴² Gutsche, C. D.; Ling, L.-G., *Tetrahedron*, **1986**, 42(6), 1633-1640.
- ⁴³ Mogck, O.; Böhmer, V., *Trends Polym. Sci.*, **1996**, 4(5), 140-144.
- ⁴⁴ Jutz, C.; Voithenleitner, F., *Chem. Ber.*, **1964**, 97, 29-49.
- ⁴⁵ Föhlich, B.; Bürgle, P.; Krockenberger, D., *Chem. Ber.*, **1968**, 101, 2717-2730.
- ⁴⁶ Munch, H. J., *Makromol. Chem.*, **1977**, 178, 69.

-
- 47 de Namor, A. F. D., *Pure & Appl. Chem.*, **1993**, 65(2), 193-202.
- 48 Kessler, H., *Angew. Chem.*, **1970**, 82, 237.
- 49 Günther, H., *NMR-Spektroskopie*, 3rd ed., G. Thieme Verlag, Stuttgart, **1992**.
- 50 van Loon, J. D.; Verboom, W.; Reinhoudt, D. N., *Org. Prep. Proced. Int.*, **1992**, 24, 437-462.
- 51 Dauben, H. J.; Gadecki, F. A.; Harmon, K. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 4557.
- 52 Dauben, H. J.; Honnen, L. R.; Harmon, K. M., *J. Org. Chem.*, **1960**, 25, 1442.
- 53 Harmon, K. M.; Harmon, A. B.; Thompson, B. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 89, 1054.
- 54 Böhmer, V., *Angew. Chem.*, **1995**, 107(7), 785-818.
- 55 Gutsche, C. D.; Nam, K. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 6153.
- 56 Shinkai, S., *Tetrahedron*, **1993**, 49(40), 8933-8968.
- 57 Kubo, Y.; Tokati, S. et al., *J. Org. Chem.*, **1996**, 61, 3758-3765.
- 58 Bitter, I.; Grün, A. et al., *Tetrahedron*, **1996**, 52(2), 639-646.
- 59 Shimizu, H.; Iwamoto, K.; Fujimoto, K.; Shinkai, S., *Chem. Letters*, **1991**, 2147-2150.
- 60 Bitter, I.; Grün, A.; Töke, L.; Balázs, B.; Mohamed-Ziegler, I.; Grofcsik, A.; Kubinyi, M., *Tetrahedron*, **1997**, 53(29), 16867-16876.
- 61 Eberson, L.; Hartshorn, M.; Persson, O.; Radner, F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 2105-2112.
- 62 Muzet, N.; Ugozzoli, F. et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 1065-1075.
- 63 Arnaud-Neu, F.; Seward, E. M. et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1995**, 113-118.
- 64 Arnaud-Neu, F.; Böhmer, V. et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 1175-1182.
- 65 Beer, P. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 1117-1118.
- 66 Wipf, G.; Lauterbach, M., *Supramol. Chem.*, **1995**, 6, 187-207.
- 67 Shinkai, S., *Tetrahedron*, **1993**, 49(40), 8933-8968.
- 68 Araki, K.; Shimizu, H.; Shinkai, S., *Chem. Letters*, **1993**, 205-208.
- 69 Ma, J. C.; Dougherty, D. A., *Chem. Rev.*, **1997**, 97(5), 1303-1324.
- 70 Sunner, J.; Nishizawa, K.; Kebarle, P., *J. Phys. Chem.*, **1981**, 85, 1814-1820.
- 71 Sussman, J. L.; Harel, M. et al., *Science*, **1991**, 253, 872-879.
- 72 Arduini, A.; Pochini, A. et al., *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1996**, 839-846.

-
- 73 Macomber, R. S., *J. Chem. Educ.*, **1992**, 69(5), 375-378.
- 74 Wilcox, C. S., *Frontiers in supramolecular organic chemistry and photochemistry*, Schneider, H.-J., Dürr, H (ed.), VCH Weinheim 1991.
- 75 Person, W. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 167-170.
- 76 Deranleau, D. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 4044-4049.
- 77 Arduini, A.; Fabbi, M.; Mantovani, M.; Mirone, L.; Pochini, A.; Secchi, A.; Ungaro, R., *J. Org. Chem.*, **1995**, 60, 1454-1457.
- 78 Koshland, D. E., *Proc. Natl. Acad. USA* **44**, **1958**, 98.
- 79 Lämsä, M. et al., *J. Phys. Org. Chem.*, **1995**, 8, 377-384.
- 80 Lämsä, M.; Huuskonen, J.; Rissanen, K.; Pursiainen, J., *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4(1), 84-92.
- 81 Hill, Z. D.; MacCarthy, P., *J. Chem. Edu.*, **1986**, 63, 162.
- 82 Nowick, J. S.; Chen, J. S.; Noronha, G., *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 7636-7644.
- 83 Reichardt, C., *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2nd ed., Verlag Chemie, Weinheim, **1988**, 365-371.
- 84 Bender, C. J., *Chem. Soc. Rev.*, **1986**, 15, 475.
- 85 Arnecke, R.; Böhmer, V. et al., *Tetrahedron*, **1997**, 53(13), 4901-4908.
- 86 Schill, G.; Zollenkopf, H., *Nach. Chem. Tech.*, **1967**, 15, 149.
- 87 Harrison, I. T.; Harrison, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 5723.
- 88 Schill, G.; Henschel, R., *Liebigs Ann. Chem.*, **1970**, 731, 113.
- 89 Wenz, G., *Angew. Chem.*, **1994**, 106, 851-870.
- 90 Gockel, G. W., *Crown Ethers and Cryptands*, Stoddart, J. F. (ed.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- 91 Diederich, F., *Cyclophanes*, Stoddart, J. F. (ed.), Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- 92 Belohradsky, M.; Raymo, F.; Stoddart, J., *Collect. Czech. Chem. Comm.*, **1996**, 61, 1-43.
- 93 Diederich, F.; Dietrich-Buchecker, C.; Nierengarten, J.-F.; Sauvage, J.-P., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 781-782.
- 94 Lämsä, M.; Kuokkanen, T., *J. Phys. Org. Chem.*, **1996**, 21-28.
- 95 Lämsä, M. et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1996**, 1443-1444.
- 96 Lämsä, M.; Pursiainen, J.; Rissanen, K.; Huuskonen, J., *Acta Chemica Scandinavica*, **1998**, 52, 563-570.
- 97 Marquis, D.; Bouas-Laurent, H., *Liebigs Ann.*, **1997**, 97-106.
- 98 Daub, J.; Lüdemann, H. et al., *Chem. Ber.*, **1985**, 118(2), 620-633.
- 99 Ballardini, R.; Balzani, V.; Gandolfi, M. T.; Prodi, L.; Venturi, M.; Philp, D.; Ricketts, H.; Stoddart, J. F., *Angew. Chem.*, 1993, 105(9), 1362-1364.

-
- ¹⁰⁰ Hill, J.O.(ed.); For better Thermal Analysis, Special edn. of the International Conederation for Thermal Analysis (ICTA), 3rd Edition, 1991
- ¹⁰¹ Autorenkollektiv, Organikum, 16. ed., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1986**.
- ¹⁰² Markowitz, M. A.; Janout, V.; Castner, D. G.; Regen, S. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8192-8200.
- ¹⁰³ Ho, Z.-C.; Shu, M.-C.; Lin, L.-G., *Tetrahedron*, **1996**, 52(41), 13189-13200.
- ¹⁰⁴ Gutsche, C. D.; Reddy, P. A., *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 4783-4791.

Hiermit erkläre ich, daß ich die Dissertation selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Volker Wendel

Lebenslauf

Zur Person

Volker Wendel
geboren am 21.09.66

Schul Ausbildung

08/73 - 07/77

Grundschule Fürstenau

08/77 - 06/86

Integrierte Gesamtschule Fürstenau

Abschluß: Abitur

Wehrdienst

07/86 - 08/88

Soldat auf Zeit

Hochschulausbildung

10/88 - 01/94

Diplomstudiengang Chemie an der Universität
Hannover

Diplomarbeit in der Technischen Chemie bei Prof.
Dr. T. Scheper

Thema: "Der Einfluß verschiedener Parameter auf
eine enantioselektive Lipase-katalysierte Reaktion in
überkritischem Kohlendioxid"

06/94 - 06/98

Promotion an der Humboldt-Universität zu Berlin,
Institut für Organische Chemie bei Prof. Dr. W.
Abraham

Thema: "Neuartige Wirt-Gast-Komplexe basierend
auf Cycloheptatrienbausteinen"

Wissenschaftlicher

Mitarbeiter

06/94 – 11/98

am Institut für Organische Chemie der Humboldt-
Universität zu Berlin